



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 197 39 959 A 1

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 F 1/057
H 01 F 7/02

DE 197 39 959 A 1

②① Aktenzeichen: 197 39 959.2
②② Anmeldetag: 11. 9. 97
②③ Offenlegungstag: 26. 3. 98

③① Unionspriorität:

8-242356 12.09.96 JP

⑦① Anmelder:

Alps Electric Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP; Inoue, Akihisa, Sendai, Miyagi, JP; Masumoto, Tsuyoshi, Sendai, Miyagi, JP

⑦④ Vertreter:

Klunker und Kollegen, 80797 München

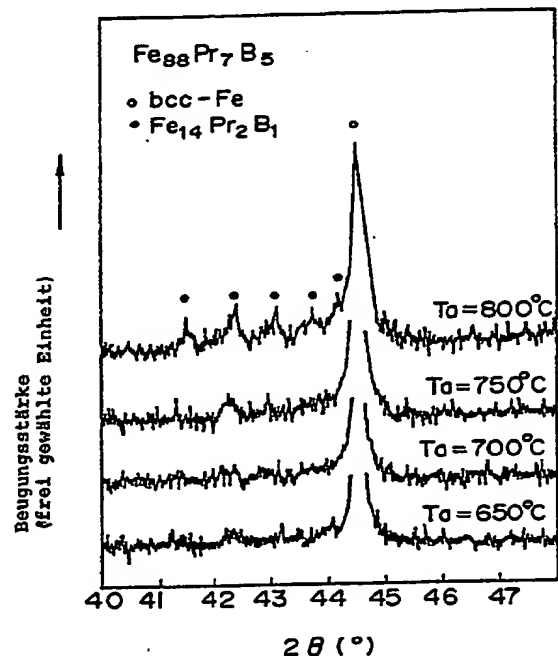
⑦② Erfinder:

Kojima, Akinori, Nagaoka, Niigata, JP; Ogiwara, Fujiya, Nagaoka, Niigata, JP; Makino, Akihiro, Nagaoka, Niigata, JP; Inoue, Akihisa, Sendai, Miyagi, JP; Masumoto, Tsuyoshi, Sendai, Miyagi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Hartmagnetisches Material

⑤⑦ Es wird ein hartmagnetisches Material bereitgestellt, das ein Element T, das mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, ein Element R, das mindestens ein Seltenerdelement ist, und das Element Bor B aufweist und eine Multiphasen-Struktur enthält, die besteht aus, als Hauptphasen, einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase, wobei der durchschnittliche Gehalt des Elements R in der amorphen Phase kleiner ist als der des Elements R in der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase und größer als der des Elements R in der T-Phase.



DE 197 39 959 A 1

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft hartmagnetische Materialien wie Materialien von Permanentmagneten und bezieht sich insbesondere auf ein hartmagnetisches Material, das zur Verwendung bei Motoren, Betätigungsverrichtungen, Lautsprechern und dergleichen geeignet und hervorragend hinsichtlich der magnetischen Leistung ist.

Es ist allgemein bekannt, daß ein gesinterter Nd-Fe-B-Magnet und ein abgeschreckter Nd-Fe-B-Magnet magnetische Eigenschaften auf einem höheren Niveau als ein Ferrit-Magnet zeigen. Um die magnetische Leistung weiter zu verbessern, wurden intensive Forschungen hinsichtlich Magneten neuer Legierungstypen wie einem Magneten vom Sm-Fe-N-Typ usw. durchgeführt.

Die oben genannten Magnete haben jedoch den Nachteil, daß sie an höheren Produktionskosten als der Ferrit-Magnet krankt, da sie Nd in einem Gehalt von mehr als 10 Atom% oder Sm in einem Gehalt von mehr als 8 Atom% erfordern und, mit anderen Worten, ein teures Seltenerdelement in einer großen Menge verlangen.

Der Ferrit-Magnet ist, obwohl er weniger kostspielig ist als die Magnete einer Seltenerdmetall-Klasse, hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften unzureichend.

Mit der bestehenden Situation des Stands der Technik im Blick wurde eine ausgeprägte Forderung nach der Entwicklung eines magnetischen Materials, das aus einem Ausgangsmaterial mit einem kleineren Gehalt an Seltenerdelement erhältlich ist und darüberhinaus in der Lage ist, hartmagnetische Eigenschaften in einem größeren Ausmaß als der Ferrit-Magnet zu bieten, geäußert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein hartmagnetisches Material bereitzustellen, das mit geringen Kosten und mit hervorragenden hartmagnetischen Eigenschaften hergestellt werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch das hartmagnetische Material gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Auf dem industriellen Gebiet hartmagnetischer Materialien hat heutzutage ein Austauschkupplungsmagnet wegen seiner relativ großen Remanenzmagnetisierung als ein neues magnetisches Material Ansehen genossen. Der hier erwähnte Austauschkupplungsmagnet ist mit einer feinen weichmagnetischen Phase und einer hartmagnetischen Phase, die magnetisch miteinander gekoppelt sind, erhältlich. Die Erfinder in vorliegender Sache haben früher gefunden, daß eine feinkristalline Legierung von mehreren 10 Nanometern, die sich durch Wärmebehandlung eines amorphen Materials auf Fe-Basis (ein Fe-(Zr, Hf, Nb)-B-Material) ergibt, nicht nur eine verbesserte Sättigungsmagnetisierung, sondern auch gesteigerte weichmagnetische Eigenschaften bieten kann. Eine derartige spezifizierte Legierung ist in dem US-Patent Nr. 5 449 419 offenbart.

Das hartmagnetische Material gemäß der vorliegenden Erfindung wird zugänglich gemacht, indem man zwei bestimmte Legierungsmaterialien in integral verbundene Form bringt, um dadurch ein nanokristallines Material zu erzeugen. Ein derartiges Legierungsmaterial ist ein Legierungsmaterial auf Fe-Basis, auf das vorstehend Bezug genommen wurde, und das hervorragende weichmagnetische Eigenschaften besitzt, und das andere bedeutet ein Legierungsmaterial vom R-Fe-B-Typ, das sich hinsichtlich seiner hartmagnetischen Eigenschaften auszeichnet. Besondere Aufmerksamkeit wird darauf gerichtet, daß jedes der zwei Materialien die beiden Elemente Fe und B enthält. Dementsprechend hat das so erhaltene hartmagnetische Material eine einzigartige Zusammensetzung mit bemerkenswerten magnetischen Eigenschaften, die im Stand der Technik in keiner Weise erwartet wurden.

Das hartmagnetische Material der Erfindung wird erhalten durch Bildung einer Multiphasen-Struktur mit einer kristallinen Phase mit einem Teilchendurchmesser in der Größenordnung von Nanometern, und mit der verbleibenden amorphen Phase, wobei besonders geachtet wird auf den Gehalt an R und M in jeder derartigen Phase und auch auf den Unterschied zwischen den Kristallisationstemperaturen in beiden derartigen Phasen.

Um die vorstehenden Probleme zu beseitigen, weist das hartmagnetische Material der Erfindung ein Element T, das mindestens ein Glied ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Fe, Co und Ni, ein Element R, das mindestens ein Seltenerdelement ist, und ein Bor-Element B auf, und enthält eine Multiphasen-Struktur, die besteht aus, als Hauptphasen, einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase, wobei der durchschnittliche Gehalt des Elements R in der amorphen Phase kleiner ist als der des Elements R in der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase und größer als der des Elements R in der T-Phase.

Das hartmagnetische Material der Erfindung kann außerdem ein Element M enthalten, das aus einem oder mehreren Mitgliedern der aus Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei der durchschnittliche Gehalt des Elements M in einer amorphen Phase kleiner ist als der des Elements M in einer $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase und größer als der des Elements M in einer T-Phase. Auf diese Weise sind wünschenswerte hartmagnetische Eigenschaften zufriedenstellend erzielbar. Von den hier aufgelisteten Beispielen des Elements M sind Zr, Nb, Ta und Hf besonders bevorzugt.

Bei der vorliegenden Erfindung ergibt sich ein hartmagnetisches Material durch Wärmebehandlung einer Legierung, die T, R und B aufweist und eine amorphe Phase in einem Gehalt von mehr als 50 Volumen% hat, bevorzugt einer im wesentlichen amorphen Legierung aus einer einzigen Phase, wodurch eine Multiphasen-Struktur gebildet wird, die als Hauptphasen eine T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, eine $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und eine amorphe Phase enthält. In einem solchen Fall wird der Unterschied zwischen der Bildungs- oder Ausscheidungstemperatur der T-Phase und der Bildungs- oder Ausscheidungstemperatur der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase so eingestellt, daß er 500°C nicht überschreitet, so daß die Kristalle in einer bei einer niedrigeren Temperatur zuerst ausgeschiedenen Phase daran gehindert werden können, vor der Ausscheidung einer weiteren Phase zu wachsen und daher größer zu werden. Als Ergebnis wird eine feinkristalline Phase ausgebildet, wie gewünscht.

Genauer gesagt ist es wünschenswert, daß jede der Abscheidungstemperaturen der T- und $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase so eingestellt ist, daß sie in dem Bereich von 500 bis 1000°C liegt.

Zur Erzeugung eines hartmagnetischen Materials der Erfindung durch Wärmebehandeln einer amorph Phase enthaltenden Legierung in der oben angegebenen Weise sollte die amorphe Phase wünschenswerterweise eine Curie-Temperatur von mehr als Raumtemperatur, bevorzugt oberhalb 50°C, haben. Eine solche amorphe Phase hochgradig magnetischen Charakters, die in dem zugehörigen System zurückbleibt, ermöglicht es, daß Nano-Kristalle magnetisch miteinander gekoppelt werden, was schließlich geeignete hartmagnetische Eigenschaften erzeugt. 5

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein hartmagnetisches Material mit hervorragenden hartmagnetischen Eigenschaften erhältlich mit einer Remanenzmagnetisierung (Ir) von größer als 0,8 T, wobei das magnetische Material T, R und B aufweist und eine Multiphasen-Struktur enthält, die besteht aus, als Hauptphasen, einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase. 10

Außerdem ist erfindungsgemäß ein hartmagnetisches Material mit hervorragenden hartmagnetischen Eigenschaften erreichbar mit einem Ir/Is-Verhältnis von Remanenzmagnetisierung (Ir) zu Sättigungsmagnetisierung (Is) von größer als 0,6, wobei das magnetische Material T, R und B aufweist und eine Multiphasen-Struktur enthält, die besteht aus, als Hauptphasen, einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase. 15

Die hartmagnetischen Materialien mit derart hervorragenden hartmagnetischen Eigenschaften werden insbesondere erzielt durch Wärmebehandeln einer Legierung, die T, R und B enthält und einen Gehalt an amorpher Phase von größer als 50 Volumen% hat, bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C. 20

In dem hartmagnetischen Material der Erfindung sind T, R und B enthalten, und es wird eine Multiphasen-Struktur ausgebildet, die als Hauptphasen eine T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, eine $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und eine amorphe Phase enthält. Insbesondere können, wenn der Volumen-Anteil einer derartigen T-Phase auf den Bereich von 30 bis 80% eingestellt ist, sowohl die T-Phase als auch die $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase in einem einwandfreien magnetisch gekoppelten Zustand gehalten werden. 25

Geeignete Zusammensetzung zur Verwendung bei dem hartmagnetischen Material der vorliegenden Erfindung werden dargestellt durch die Formel $T_xR_zB_wX_v$, in der X ein Element oder mehrere Elemente aus der Gruppe, die besteht aus Cr, Al und Elementen der Platin-Gruppe, bedeutet und x, z, w und v in dieser Gleichung und jeweils in Atomprozenten $50 \leq x, 3 \leq z \leq 15, 3 \leq w \leq 20$ und $0 \leq v \leq 10$, bevorzugt $80 \leq x \leq 92, 4 \leq z \leq 10, 3 \leq w \leq 7$ und $0 \leq v \leq 5$ sind. Das Element X spielt die Rolle, eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit des sich ergebenden hartmagnetischen Materials herbeizuführen. 30

Außerdem ist in dem Fall der Formel $T_xR_zB_w$, in der x, z und w in dieser Gleichung und jeweils in Atomprozenten $86 \leq x \leq 92, 3 \leq z \leq 7$ und $3 \leq w \leq 7$ sind, eine große Remanenzmagnetisierung (Ir) von bis zu 120 emE/g oder darüber erhältlich. 35

Weitere für das hartmagnetische Material der vorliegenden Erfindung geeignete Zusammensetzungen werden durch die Formel $T_xMyR_zB_wX_v$ dargestellt, in der x, y, z, w und v in dieser Gleichung und jeweils in Atomprozenten $50 \leq x, 0 \leq y \leq 10, 3 \leq z \leq 15, 3 \leq w \leq 20$ und $0 \leq v \leq 10$, bevorzugt $80 \leq x \leq 92, 1 \leq y \leq 5, 4 \leq z \leq 10, 3 \leq w \leq 7$ und $0 \leq v \leq 5$ bedeuten. 40

In dem Fall der Formel $T_xMyR_zB_w$, in der x, y, z und w in der angegebenen Gleichung und jeweils in Atomprozenten spezifiziert werden durch $86 \leq x \leq 92, 0,5 \leq y \leq 3, 3 \leq z \leq 7$ und $3 \leq w \leq 7$, kann ebenfalls eine Remanenzmagnetisierung (Ir) von mehr als 120 emE/g erzielt werden. 45

Wenn Si hinzugefügt wird, indem es das Element T ersetzt, und mit einem Gehalt von weniger als 5 Atom%, bevorzugt 0,5 bis 5 Atom%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Atom%, können bei der Beibehaltung der Magnetisierungskraft (Hc) und dem maximalen Magnetenergie-Produkt oder Gütezahl (BH)_{max}, unter anderen wichtigen magnetischen Eigenschaften, die bei hartmagnetischen Materialien verlangt werden, weitere Verbesserungen durchgeführt werden. 50

Das hartmagnetische Material gemäß der Erfindung stellt sicher, daß hervorragende hartmagnetische Eigenschaften mit einem maximalen Magnetenergie-Produkt (BH)_{max} von bis zu 50 kJ/m³ oder darüber erreicht werden können. 55

Bei der vorliegenden Erfindung kann ein hartmagnetisches Material in Teilchenform gesintert oder in Kombination mit einem Haftmittel wie einem Harz oder dergleichen geformt werden, so daß ein Kompaktkörper mit hervorragenden hartmagnetischen Eigenschaften bereitgestellt werden kann. 60

Außerdem und wünschenswerterweise kann eine teilchenförmige amorphe Legierung, die eine amorphe Phase in einer Menge von mehr als 50% enthält, erstarrungsgeformt werden, indem man ein Erweichungs-Phänomen ausnutzt, das während der Kristallisation einer solchen amorphen Phase auftritt, wodurch ein hartmagnetisches Material hergestellt werden kann mit einer festen Kopplung und mit starkem Haftmagnetismus. 65

In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstruktur eines durch die vorliegende Erfindung bereitgestellten Bandes aus amorpher Legierung zeigt, und die direkt nach dem Abschrecken erhalten wurde; 70

Fig. 2 eine elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstruktur eines durch die Erfindung bereitgestellten Bandes aus amorpher Legierung zeigt, und die unmittelbar nach dem Abschrecken erhalten wurde;

Fig. 3 eine graphische Darstellung, die Röntgenbeugungs-Ergebnisse von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt; 75

Fig. 4 eine graphische Darstellung, die Röntgenbeugungs-Ergebnisse von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt;

Fig. 5 eine graphische Darstellung, die die DSC-Kurven von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher

Legierung zeigt;

Fig. 6 eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen Magnetisierung und Temperatur für erfindungsgemäße Bänder aus amorpher Legierung zeigt;

Fig. 7 eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Temperatur der Wärmebehandlung für die erfindungsgemäßen hartmagnetischen Materialien zeigt;

Fig. 8A bis Fig. 8C schematische Ansichten, die die Metallstrukturen von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung zeigen, wobei Fig. 8A eine derartige Struktur unmittelbar nach dem Abschrecken, Fig. 8B eine derartige Struktur nach Wärmebehandlung bei 650°C und Fig. 8C eine derartige Struktur nach Wärmebehandlung bei 800°C betrifft;

Fig. 9 eine schematische elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstrukturen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt;

Fig. 10A bis Fig. 10C graphische Darstellungen, die die EDS-Analysen-Ergebnisse an gegebenen Stellen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigen;

Fig. 11 eine schematische elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstrukturen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt;

Fig. 12A und Fig. 12B graphische Darstellungen, die die EDS-Analysen-Ergebnisse an gegebenen Punkten von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigen;

Fig. 13A bis Fig. 13D schematische Ansichten, die die Metallstrukturen von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung zeigen, wobei Fig. 13A eine derartige Struktur unmittelbar nach dem Abschrecken, Fig. 13B eine derartige Struktur nach Wärmebehandlung bei 650°C, Fig. 13C eine derartige Struktur nach Wärmebehandlung bei 750°C und Fig. 13D eine derartige Struktur nach Wärmebehandlung bei 850°C erklärt;

Fig. 14 eine schematische elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstrukturen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt;

Fig. 15A bis Fig. 15C graphische Darstellungen, die die EDS-Analysen-Ergebnisse an gegebenen Stellen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigen;

Fig. 16 eine schematische elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstrukturen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt;

Fig. 17A und Fig. 17B graphische Darstellungen, die die EDS-Analysen-Ergebnisse an gegebenen Stellen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigen;

Fig. 18 eine schematische elektronenmikroskopische Abbildung, die die Metallstrukturen von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigt;

Fig. 19A bis Fig. 19C graphische Darstellungen, die die EDS-Analysen-Ergebnisse an gegebenen Punkten von Proben, die durch Wärmebehandlung von erfindungsgemäßen Bändern aus amorpher Legierung erhalten wurden, zeigen;

Fig. 20 eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen der Magnetisierung und der Temperatur für erfindungsgemäße Bänder aus amorpher Legierung zeigt;

Fig. 21 eine graphische Darstellung, die die Beziehung zwischen dem Magnetisierungsniveau und dem Magnetfeld für erfindungsgemäße hartmagnetische Materialien zeigt;

Fig. 22 eine graphische Darstellung, die die Abhängigkeit magnetischer Eigenschaften vom Si-Gehalt für erfindungsgemäße hartmagnetische Materialien zeigt.

Die vorliegende Erfindung wird nun detaillierter beschrieben werden.

Ein erfindungsgemäßes hartmagnetisches Material weist ein Element T, das mindestens ein Glied ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Fe, Co und Ni, ein Element R, das mindestens ein Glied ist, das ausgewählt ist aus der aus Seltenerdelementen bestehenden Gruppe, und ein Bor-Element B auf, und enthält eine Multiphasen-Struktur, die besteht aus einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase als Hauptphasen.

Das Element T wirkt als ein Hauptbestandteil in dem erfindungsgemäßen hartmagnetischen Material, wobei es schließlich eine starke Wirkung auf dem Magnetismus eines derartigen magnetischen Materials ausübt.

Ein erhöhter Zusammensetzungs-Anteil x von T zeigt einen Anstieg der Sättigungsmagnetisierung (I_s). Der Gehalt an T sollte bevorzugt mehr als 50 Atom %, besonders bevorzugt zwischen über 80 Atom % und unter 92 Atom %, sein. Um eine so hohe Remanenzmagnetisierung (I_r) von bis zu 120 emE/g oder darüber zu erreichen, sollte der Gehalt an T wünschenswerterweise zwischen über 86 Atom% und unter 92 Atom% liegen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sollte das hartmagnetische Material notwendigerweise Fe als zumindest ein Teil von T enthalten.

R bedeutet ein oder mehrere Mitglieder der Seltenerdelemente (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb und Lu). Eine intermetallische Verbindung, $R_2Fe_{14}B_1$, verleiht dem von der Erfindung beabsichtigten hartmagnetischen Material hervorragende hartmagnetische Eigenschaften, wenn sie durch Erwärmen einer R, Fe und B enthaltenden amorphen Legierung bei einer geeigneten Temperatur ausgeschieden wird.

Ein erhöhter Zusammensetzungs-Anteil z von R offenbart ein Sinken der Sättigungsmagnetisierung (I_r). R ist ein Element, das dazu neigt, amorphes Material zu bilden, und ein zu kleiner Zusammensetzungs-Anteil an R ergibt nicht eine amorphe Phase oder eine feinkristalline Phase in einem wünschenswerten Ausmaß. Folglich sollte der Gehalt an R bevorzugt zwischen über 3 Atom% und unter 15 Atom%, besonders bevorzugt zwischen über 4 Atom% und unter 10 Atom%, liegen. Um eine hohe Remanenzmagnetisierung (I_r) von mehr als 120

emE/g zu erreichen, sollte der Gehalt an R wünschenswerterweise im Bereich von über 3 Atom% bis unter 7 Atom% liegen.

Zusätzlich können die sich ergebenden hartmagnetischen Eigenschaften weiter gesteigert werden, wenn R vollständig oder teilweise aus Nd und/oder Pr besteht.

Das hartmagnetische Material der vorliegenden Erfindung enthält Bor B. B ist ein Element, das gleichfalls dazu neigt, amorphes Material zu bilden. Eine $R_2Fe_{14}B_1$ -Verbindung, die sich beim Erwärmen einer Fe und B enthaltenden amorphen Legierung bei einer geeigneten Temperatur ausscheidet, führt, was das erfindungsge-
mäßige hartmagnetische Material betrifft, hartmagnetische Eigenschaften herbei.

Wünschenswerterweise sollte B in einem Anteil von mehr als 3 Atom% verwendet werden, um eine amorphe Phase oder eine feinkristalline Phase zu erhalten. Ein erhöhter Zusammensetzungs-Anteil w von B verursacht eine Verminderung der Sättigungsmagnetisierung (I_s), der Remanenzmagnetisierung (I_r) und der Koerzitivkraft (H_c). Um wünschenswerte hartmagnetische Eigenschaften zu erzielen, sollte der Gehalt an B bevorzugt kleiner als 20 Atom %, besonders bevorzugt unter 7 Atom% sein.

Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung kann das hartmagnetische Material außerdem ein Element X enthalten, das aus einem oder mehreren Mitgliedern besteht, die ausgewählt sind aus Cr, Al und Elementen der Platin-Gruppe. X führt zu verbesserter Korrosionsbeständigkeit eines derartigen magnetischen Materials, aber ein zu großer Gehalt an X muß vermieden werden, um eine Verschlechterung der sich ergebenden hartmagnetischen Eigenschaften zu verhindern. Daher sollte der Gehalt an X bevorzugt kleiner als 10 Atom%, besonders bevorzugt unterhalb 5 Atom%, sein. Wenn eine große Remanenzmagnetisierung (I_r) bis zu 120 emE/g oder darüber gewünscht wird, sollte X weggelassen werden.

Außerdem kann das erfindungsgemäße hartmagnetische Material ein Element M enthalten, das aus einem oder mehreren Mitgliedern besteht, die ausgewählt sind aus Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo und W. Diese Elemente sind in hohem Maße zur Bildung von amorphem Material befähigt. Zur Verwirklichung der Erfindung erlaubt M die Bildung einer amorphen Phase selbst in dem Fall, in dem das Seltenerdelement R in einer kleineren Menge verwendet wird. Wenn der Zusammensetzungs-Anteil y von M durch Ersetzen des Seltenerdelements R erhöht wird, erhöht sich die Remanenzmagnetisierung (I_r). In einem solchen Fall verringert sich jedoch die Koerzitivkraft (H_c), was eine veränderte Leistung vom Hartmagnetismus zum Weichmagnetismus mit sich bringt. Andererseits erzeugt ein erhöhter Gehalt an M mittels Ersetzen des Elements T ein Absinken der Sättigungsmagnetisierung (I_s) und der Remanenzmagnetisierung (I_r). Der Gehalt an zu verwendendem M sollte daher so eingestellt werden, daß er bevorzugt kleiner als 10 Atom%, besonders bevorzugt zwischen über 1 Atom% und unter 5 Atom%, ist, so daß, wie erwünscht, hartmagnetische Eigenschaften erhalten werden können. Um eine erhöhte Remanenzmagnetisierung (I_r) von mehr als 120 emE/g zu erzielen, ist es wünschenswert, daß der Gehalt an M zwischen über 0,5 Atom% und unter 3 Atom% ist.

Unter den oben angeführten Beispielen für das Element M sind Zr, Nb, Ta und Hf besonders bevorzugt. Diese speziellen Elemente können allein oder in Kombination verwendet werden.

Das hartmagnetische Material der vorliegenden Erfindung kann hergestellt werden, indem man eine amorphe Legierung, die T, R und B, die jeweils vorstehend definiert sind, und eine amorphe Phase, bevorzugt in einer Menge von mehr als 50 Volumen%, enthält, bildet, und die amorphe Legierung bei einer geeigneten Temperatur wärmebehandelt, wobei sich eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und eine $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm ausscheidet.

Bei der Herstellung einer solchen amorphen Legierung kann Gebrauch gemacht werden von einem Verfahren, bei dem zur Ausbildung eines Bandes eine heiße Schmelze auf eine sich drehende Trommel gesprüht und dann abgeschreckt wird, einem Verfahren, bei dem eine heiße Schmelze in ein Kühlgas ausgestoßen und dann im Tröpfchen-Zustand abgeschreckt wird, gefolgt von Umwandlung der Tröpfchen in Teilchenform, einem Zerstäubungsverfahren, einem CVD (chemical vapor deposition)-Verfahren usw.

Die Wärmebehandlung der obengenannten amorphen Legierung kann unter Verwendung irgendeiner geeigneten Heizeinrichtung durchgeführt werden.

Wenn z. B. aus dem hartmagnetischen Material gemäß der vorliegenden Erfindung ein Kompaktkörper gebildet wird, kann ein Verfahren verwendet werden, bei dem eine amorphe Legierung pulverförmig gemacht wird und die pulverförmige Legierung mittels Sintern geformt und gleichzeitig der Wärmebehandlung bei einer gegebenen Temperatur unterzogen wird.

Außerdem und wünschenswerterweise kann in dem Fall einer amorphen Legierung, die eine amorphe Phase in einer Menge von 50 Volumen% enthält, eine solche amorphe Legierung erstarrungsgeformt werden, indem man ein Erweichungs-Phänomen ausnutzt, wobei die in der Legierung enthaltene amorphe Phase während der Kristallisation der Legierung unter Wärme erweicht. Dies führt zu einer Legierungsstruktur mit fester Kopplung unter schließlicher Erzeugung eines Permanentmagnets mit starken hartmagnetischen Eigenschaften.

Alternativ kann ein hartmagnetisches Material, das erhalten wurde durch Wärmebehandlung einer amorphen Legierung mit einer fakultativen Heizeinrichtung und durch nachfolgendes Pulverisieren der Legierung, wie es ist oder im Gemisch mit einem Haftmittel wie einem Harz oder dergleichen mittels Sintern geformt werden.

Gemäß dem hartmagnetischen Material der vorliegenden Erfindung sollte die durchschnittliche Korngröße der T- und der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase jeweils 100 nm nicht überschreiten, und der durchschnittliche Gehalt an R in der amorphen Phase sollte kleiner sein als der von R in der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase und größer als der von R in der T-Phase. Wenn M zusätzlich zu T, R und B hinzugefügt wird, sollte der durchschnittliche Gehalt an M in der amorphen Phase so eingestellt werden, daß er kleiner ist als der von M in der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase und größer als der von M in der T-Phase.

Die durchschnittlichen Korngrößen in den kristallinen Phasen des hartmagnetischen Materials und die Gehalte an Atomen in diesen Phasen können gesteuert werden, indem man Anpassungen jener Bedingungen durch-

führt, die bei der Wärmebehandlung einer amorphen Legierung zu einem hartmagnetischen Material verwendet werden.

Bei dem hartmagnetischen Material der Erfindung ist es auch erwünscht, daß die Ausscheidungstemperaturen der T- und der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase, die sich während der Wärmebehandlung der amorphen Legierung aus der amorphen Phase ausscheiden sollen, einen Unterschied von bevorzugt weniger als 500°C , besonders bevorzugt von unter 200°C , haben. Weil die Ausscheidungstemperaturen der beiden Phasen nahe beieinander liegen, werden die Kristalle einer zuerst bei einer kleineren Temperatur ausgeschiedenen Phase am Wachstum gehindert mit dem Ergebnis, daß ein hartmagnetisches Material erzeugt werden kann, bei dem die T- und die $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase hinsichtlich der durchschnittlichen Korngröße jeweils unterhalb 100 nm liegt.

Genauer gesagt ist die Ausscheidungstemperatur der T- und der $R_2Fe_{14}B_1$ -Phase jeweils mit der Zusammensetzung der verwendeten amorphen Legierung veränderlich, aber bevorzugt im Bereich von 500 bis 1000°C . Daher kann trotz der Abhängigkeit von der Zusammensetzung der amorphen Ausgangslegierung ein Bereich von 500 bis 1000°C als eine Erhitzungstemperatur, die bei der Wärmebehandlung einer amorphen Legierung zur Herstellung eines erfindungsgemäßen hartmagnetischen Materials verwendet wird, angewendet werden.

Noch ein anderes Merkmal des erfindungsgemäßen hartmagnetischen Materials liegt in der Tatsache, daß die amorphe Legierungsphase vor der Wärmebehandlung eine Curie-Temperatur von höher als 50°C hat. Daher bleibt in einem derartigen magnetischen Material eine starke amorphe Phase zurück, so daß Nanokristalle in magnetisch gekoppelter Beziehung zueinander gehalten werden und erwünschte hartmagnetische Eigenschaften erzielt werden.

Ebenso sollte vorteilhafterweise die T-Phase in dem hartmagnetischen Material der vorliegenden Erfindung einen Volumenanteil von 30 bis 80% haben. Ein Volumenanteil von unter 30% fordert eine verringerte Remanenzmagnetisierung (I_r) heraus, während ein Volumenanteil von über 80% eine verringerte Koerzitivkraft (H_c) erzeugt.

Die Struktur des erfindungsgemäßen hartmagnetischen Materials kann gesteuert werden ohne den Volumenanteil der T-Phase anzutasten, indem geeignete Anpassungen der Zusammensetzung der amorphen Legierung und auch der Temperatur der Wärmebehandlung durchgeführt werden.

Gemäß dem erfindungsgemäßen hartmagnetischen Material sind diejenigen Eigenschaften, die mit einem Austauschkupplungsmagnet verknüpft sind, d. h., merkliche hartmagnetische Eigenschaften, erzielbar, die herrühren aus einer feinkristallinen weichmagnetischen Phase und einer feinkristallinen hartmagnetischen Phase, die miteinander gekoppelt sind, wobei beide derartigen Phasen von einer feinkristallinen Legierungsstruktur herrühren. Dies wird angeführt, um darauf hinzuweisen, daß ein hartmagnetisches Material mit einer Remanenzmagnetisierung von mehr als $0,8\text{ T}$, ein hartmagnetisches Material mit einem I_r/I_s -Verhältnis von Remanenzmagnetisierung (I_r) zu Sättigungsmagnetisierung (I_s) von größer als $0,6$, und ein hartmagnetisches Material mit einem maximalen Energieprodukt $(BH)_{\text{max}}$ von größer als 50 kJ/m^3 erhalten werden kann.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können selbst in dem Fall, in dem eine kleinere Menge an Seltenerdelement verwendet wird, gute hartmagnetische Eigenschaften erhalten werden. Daher ist die Produktion mit relativ geringen Kosten möglich.

Bei weiterer Hinzufügung eines Elements Si zu dem erfindungsgemäßen hartmagnetischen Material durch Austausch des Elements T können größere Verbesserungen bei den magnetischen Eigenschaften, insbesondere bei der Beibehaltung der Magnetisierungskraft (H_c) und dem maximalen Energieprodukt $(BH)_{\text{max}}$ durchgeführt werden.

Ein zu großer Gehalt an Si führt zu einem Sinken des Zusammensetzungs-Anteils des Elements T, was letzten Endes umgekehrt das sich ergebende hartmagnetische Material anfällig für schlechte oder nicht annehmbare magnetische Eigenschaften macht. Aus diesem Grund sollte der Gehalt an Si bevorzugt kleiner als $5\text{ Atom}\%$, besonders bevorzugt im Bereich von $0,5$ bis $5\text{ Atom}\%$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von $0,5$ bis $3\text{ Atom}\%$, sein. Ein solcher Gehalt kann geeignet voreingestellt werden in Anbetracht der Zusammensetzung der verwendeten amorphen Legierung, der Bedingungen, unter denen die Wärmebehandlung auszuführen ist, und anderer Parameter.

Das hartmagnetische Material, bei dem so die Beibehaltung der Magnetisierungskraft gesteigert ist, ist insbesondere effektiv nützlich für Motoren kleiner Größe.

Beispiele

Verschiedene Legierungsbänder veränderlicher Zusammensetzungen wurden in der nachstehend angegebenen Weise mit einer Dicke von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ hergestellt.

Zuerst wurde mittels eines Lichtbogen-schmelzverfahrens ein Ingots gebildet, und das geschmolzene Metall wurde auf eine Cu-Walze ausgestoßen, während sie in einer Ar-Atmosphäre gedreht wurde, und danach zur Ausbildung eines Bandes von etwa $20\text{ }\mu\text{m}$ Dicke abgeschreckt.

Als nächstes wurde das sich ergebende abgeschreckte Band in einer Umgebung von weniger als $1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ bei einer ausgewählten Temperatur etwa 180 Sekunden lang wärmebehandelt.

Bei der sich ergebenden Probe wurde unter Verwendung eines VSM (vibration specimen type magnetometer, Magnetfeldmesser vom Schüttelproben-Typ) eine Messung ihrer magnetischen Eigenschaften in einem angelegten Magnetfeld von 1430 kA/m und bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Untersuchung der Struktur wurde durchgeführt unter Verwendung eines Röntgenbeugungs-Meßgeräts auf Cu-K α -Strahl-Basis und eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops. Obwohl in dem angelegten Magnetfeld von 1430 kA/m einige Proben nicht magnetisch gesättigt wurden, wurden sie wegen der Einfachheit des Testens als magnetisch gesättigt betrachtet.

Fig. 1 und Fig. 2 stellen jeweils, in fotografischer Form, eine unmittelbar nach dem Abschrecken erhaltene

Probe eines Bandes dar, wobei Fig. 1 die Zusammensetzung $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ und Fig. 2 die Zusammensetzung $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ betrifft. Wie aus diesen Figuren klar ist, wurde gefunden, daß, obwohl das Seltenerdelement Pr nur in einer so kleinen Menge wie 5 bis 7 Atom% verwendet wurde, $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ und $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$, die beide innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung liegen, unmittelbar nachdem sie abgeschreckt wurden, eine gebildete amorphe Phase besitzen.

Fig. 3 und Fig. 4 stellen die Röntgenbeugungs-Ergebnisse derjenigen Band-Proben dar, die durch Wärmebehandlung eines Bandes aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ (Fig. 3) und eines Bandes aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ (Fig. 4) bei Erwärmungstemperaturen Ta hergestellt wurden. In beiden Figuren bezieht sich das Zeichen O auf Beugungssignale, die von kubischraumzentriertem Fe verursacht wurden, und das Zeichen ● auf Beugungssignale, die von $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ verursacht wurden.

Wie durch Fig. 3 und Fig. 4 belegt wird, wurde gefunden, daß sich im Falle von $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ nach Wärmebehandlung bei 650°C und im Falle von $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ nach Wärmebehandlung bei 700°C eine kubischraumzentrierte Fe-Phase und eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase ausscheiden. Dies bedeutet, daß sich eine Vielphasen-Struktur ausgebildet hat, die als Hauptphasen eine Phase von kubisch-raumzentriertem Fe, eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und eine amorphe Phase enthält.

Unter den in den Bereich der vorliegenden Erfindung fallenden Zusammensetzungen hat eine bestimmte Zusammensetzung, obgleich nicht gezeigt, ein von Fe_3B herbeigeführtes Beugungssignal, wie durch Röntgenbeugung nach Wärmebehandlung ermittelt wurde. In diesem Fall wird eine Multiphasen-Struktur ausgebildet, die als Hauptphasen eine Phase von kubisch-raumzentriertem Fe, eine $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase, eine Fe_3B -Phase und eine amorphe Phase enthält.

Fig. 5 zeigt die DSC-Kurven (die bei Messung unter Verwendung eines Differentialscanningkalorimeters erhaltenen Werte), die entstanden sind, als ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ und ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ einem Temperaturanstieg von $0,66^\circ\text{C/s}$ unterzogen wurden.

Das Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ offenbart in seiner DSC-Kurve ein Maximum der Wärmeerzeugung in der Nähe von 577°C , das von der gleichzeitigen Ausscheidung einer kubischraumzentrierten Fe-Phase und einer $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase herrührt.

Andererseits offenbart das Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ in seiner DSC-Kurve ein Maximum der Wärmeerzeugung, das bei etwa 577°C gelegen ist und durch Ausscheidung einer kubischraumzentrierten Fe-Phase verursacht wird, und ein Maximum der Wärmeerzeugung, das bei etwa 677°C gelegen ist und durch Ausscheidung einer $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase bewirkt wird. Es wurde gefunden, daß ein Unterschied von etwa 100°C zwischen den Ausscheidungstemperaturen der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase und der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase besteht.

Fig. 6 zeigt die Veränderungen der Magnetisierung aufgetragen gegen Temperaturen für ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ und ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$. Wie aus dieser Figur deutlich wird, sinkt die Magnetisierung, wenn die Temperatur ansteigt, wobei sie bei etwa 127°C Null erreicht. Es versteht sich, daß die Curie-Temperatur beider amorphen Legierungen in der Nähe von 127°C liegt, was bei weitem höher als Raumtemperatur ist.

Darüberhinaus neigt die Magnetisierung, nachdem sie angestiegen ist bei einer hohen Temperatur von 527 bis 577°C , dazu, danach wieder abzusinken, wobei sie bei etwa 827°C bei Null ankommt. Dies bedeutet, daß die Kristallisations-Temperatur einer amorphen Phase bei etwa 527 bis 577°C liegt, während die Curie-Temperatur einer kristallinen Phase bei etwa 827°C liegt.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Remanenzmagnetisierung (Ir), des Verhältnisses von Remanenzmagnetisierung (Ir) zu Sättigungsmagnetisierung (Is) (angelegtes Magnetfeld: 1430 kV) (Winkelverhältnis (angular ratio): Ir/Is) und der Koerzitivkraft (iHc) von der Temperatur der Wärmebehandlung für ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ und ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$.

Wie aus den Ergebnissen von Fig. 7 klar ist, sind in einem Bereich von Wärmebehandlungs-Temperaturen von 650 bis 800°C gute hartmagnetische Eigenschaften erreichbar. Insbesondere ist für $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ eine Wärmebehandlungs-Temperatur von etwa 700°C wünschenswert, während eine ähnliche Temperatur von etwa 750°C für $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ wünschenswert ist.

Fig. 8A bis Fig. 8C stellen schematisch die Veränderungen einer Metallstruktur durch Wärmebehandlung für ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ dar, wobei Fig. 8A die Struktur unmittelbar nach dem Abschrecken, Fig. 8B die Struktur nach Wärmebehandlung bei 650°C , und Fig. 8C die Struktur nach Wärmebehandlung bei 800°C betrifft.

Wie durch Fig. 8A bis Fig. 8C bewiesen wird, besitzt das Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ eine unmittelbar nach dem Abschrecken ausgebildete amorphe Phase 1 (Fig. 8A), und besitzt eine Drei-Phasen-Struktur, die eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase 2, eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase 3 und eine amorphe Phase 1 enthält und nach Wärmebehandlung bei 650°C ausgebildet ist (Fig. 8B). Bei Wärmebehandlung bei 800°C (Fig. 8C) wachsen die Kristalle von kubisch-raumzentriertem Fe und von $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ in einem solchen Ausmaß, daß bewirkt wird, daß die amorphe Phase im wesentlichen fehlt.

Fig. 9 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der strukturellen Einzelheiten des in Fig. 8B gezeigten Bandes, das heißt, der bei 650°C wärmebehandelten Band-Probe. Fig. 10A bis 10C stellen die für die Band-Probe von Fig. 9 erhaltenen Ergebnisse dar, wobei die Band-Probe jeweils an den Punkten 3, 7 und 5 mittels EDS-Analyse (energiedispersive Spektroskopie) untersucht wurde. Diese EDS-Analyse definiert Elemente außer B in ihren 100% Gehalten zu sein. In Fig. 9 zeigen die Punkte 2 und 3 eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase, die Punkte 4 und 7 eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und Punkt 5 eine amorphe Phase. Aus einer Untersuchung von Fig. 10A bis Fig. 10C erwies sich, daß die größten Gehalte an Pr, in der angegebenen Gleichung, 14,1 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase, 11,9 Atom% in der amorphen Phase und 0,4 Atom% in der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase sind.

Fig. 11 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der strukturellen Einzelheiten des in Fig. 8C gezeigten Bandes, d. h., der bei 800°C wärmebehandelten Band-Probe. Fig. 12A und Fig. 12B stellen die für die Band-Probe von Fig. 11 erhaltenen Ergebnisse dar, wobei die Band-Probe jeweils an den Punkten 1 und 2 mittels EDS-Analyse untersucht wurde. In Fig. 11 zeigt Punkt 1 eine kubischraumzentrierte Fe-Phase, und Punkt 2 zeigt eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase, aber es gibt fast keine amorphe Phase. Es erwies sich, daß die Gehalte an Pr 12,8 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und 0,7 Atom% in der kubischraumzentrierten Fe-Phase waren.

Fig. 13A bis Fig. 13D stellen schematisch die Veränderungen der Metallstruktur durch Wärmebehandlung für ein Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ dar, wobei Fig. 13A die Struktur unmittelbar nach dem Abschrecken, Fig. 13B die Struktur nach Wärmebehandlung bei 650°C, Fig. 13C die Struktur nach Wärmebehandlung bei 750°C und Fig. 13D die Struktur nach Wärmebehandlung bei 850°C betrifft.

Bei Betrachtung von Fig. 13A bis Fig. 13D ergibt sich, daß das Band aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ eine amorphe Phase 1, die unmittelbar nach dem Abschrecken ausgebildet ist (Fig. 13A), eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase 2 und eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase 3, die in beschränkten Mengen nach Wärmebehandlung bei 650°C ausgeschieden sind (Fig. 13B), und eine wünschenswerte Drei-Phasen-Struktur, die eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase 2, eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase 3 und eine amorphe Phase 1 enthält und nach Wärmebehandlung bei 750°C ausgebildet ist (Fig. 13C), besitzt. Nach Wärmebehandlung bei 850°C (Fig. 13D) wachsen die Kristalle von kubisch-raumzentriertem Fe und von $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ mit der Folge, daß die amorphe Phase im wesentlichen nicht mehr vorhanden ist, während sich eine Fe-Nb-Phase 4 ausscheidet.

Fig. 14 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der strukturellen Einzelheiten für das in Fig. 13B gezeigte Band, d. h., die bei 650°C wärmebehandelte Band-Probe. Fig. 15A bis 15C stellen die für die Band-Probe von Fig. 14 erhaltenen Ergebnisse dar, wobei die Bandprobe jeweils an den Punkten 1 bis 3 mittels EDS-Analyse untersucht wurde. In Fig. 14 zeigt Punkt 1 eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase, Punkt 2 eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und Punkt 3 eine amorphe Phase. Als größte Gehalte an Pr haben sich, in der angeführten Gleichung, 11,4 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase, 6,5 Atom% in der amorphen Phase und 2,0 Atom% in der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase erwiesen. Die größten Gehalte an Nb sind, in der angegebenen Gleichung, 2,4 Atom% in der amorphen Phase, 1,5 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und 1,4 Atom% in der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase. In diesem Fall ist der Gehalt an Nb in der amorphen Phase größer als der an Nb in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase.

Fig. 16 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der strukturellen Einzelheiten des in Fig. 13C gezeigten Bandes, d. h., der bei 750°C wärmebehandelten Band-Probe. Fig. 17A und Fig. 17B stellen die für die Band-Probe von Fig. 16 erhaltenen Ergebnisse dar, wobei die Band-Probe jeweils an den Punkten 1 und 2 mittels EDS-Analyse untersucht wurde. In Fig. 16 zeigt Punkt 1 eine kubischraumzentrierte Fe-Phase und Punkt 2 eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase. Die Gehalte an Pr haben sich als 12,0 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und 2,0 Atom% in der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase erwiesen. Die Gehalte an Nb sind jeweils 1,2 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und in der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase. Bei dieser Metallstruktur können aus einer Betrachtung der Ergebnisse von Fig. 16 zusammen mit den vorstehend angegebenen Ergebnissen von Fig. 7 wünschenswerte hartmagnetische Eigenschaften erlangt werden.

Fig. 18 ist eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung der strukturellen Einzelheiten des in Fig. 13D gezeigten Bandes, d. h., der bei 850°C wärmebehandelten Band-Probe. Fig. 19A bis Fig. 19C stellen die für die Band-Probe von Fig. 18 erhaltenen Ergebnisse dar, wobei die Band-Probe jeweils an den Punkten 1, 2 und 3 mittels EDS-Analyse untersucht wurde. In Fig. 18 zeigt Punkt 1 eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase, Punkt 2 eine $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und Punkt 3 eine Nb-reiche Phase, wahrscheinlich eine Fe-Nb-Phase. Es wird im wesentlichen keine amorphe Phase gefunden. Die Gehalte an Pr haben sich als 14, 1 Atom% in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase, 0,9 Atom% in der Fe-Nb-Phase und 0,7 Atom% in der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase erwiesen. Die Gehalte an Nb sind 12,4 Atom% in der Fe-Nb-Phase, aber nahezu 0 in der $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase und der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase.

Wie vorstehend angegeben, ist das Band aus amorpher Legierung aus Nb-enthaltendem $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ in der Lage, seine amorphe Phase bis zu einer hohen Erwärmungs-Temperatur im Vergleich zu der von $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ beizubehalten. Befriedigende magnetische Eigenschaften sind bei einer höheren Erwärmungs-Temperatur als bei $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ machbar.

Fig. 20 zeigt die Veränderungen der Magnetisierung gegen die Temperatur für ein hartmagnetisches Material, das durch Wärmebehandlung eines Bandes aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ bei 650°C hergestellt wurde, und für ein hartmagnetisches Material, das durch Wärmebehandlung eines Bandes aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ bei 750°C hergestellt wurde. Wie man dieser Figur entnehmen kann, fällt die Magnetisierung in jedem Fall in zwei Schritten ab, wenn die Temperatur erhöht wird. Dies spricht für die Tatsache, daß zwei verschiedene Phasen an der Magnetisierung eines derartigen hartmagnetischen Materials teilnehmen. Außerdem ändert sich das Ausmaß des Absinkens der Magnetisierung in der Nähe von 307°C, was der Curie-Temperatur einer $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ -Phase entspricht, und ändert sich auch in der Nähe von 817°C, was der Curie-Temperatur einer kubischraumzentrierten Fe-Phase entspricht.

In Fig. 20 wird keine von einer amorphen Phase verursachte Magnetisierungs-Stufe gefunden. Dies könnte vermutlich an der niedrigen Magnetisierung und dem kleinen Volumenanteil liegen. Aus den Ergebnissen von Fig. 20 werden die Volumen-Anteile der kubischraumzentrierten Fe-Phase in $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ und in $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ als 51% bzw. 59% berechnet.

Fig. 21 stellt das Sekundärphänomen von Magnetisierungs-Kurven oder die Beziehung zwischen der Größe der Magnetisierung und dem Magnetfeld dar in Verbindung mit einem hartmagnetischen Material, das durch Wärmebehandlung eines Bandes aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ bei 650°C gebildet wurde, und einem hartmagnetischen Material, das durch Wärmebehandlung eines Bandes aus amorpher Legierung aus $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ bei 750°C gebildet wurde.

In Tabelle 1 sind die Sättigungsmagnetisierung I_s (T), die Remanenzmagnetisierung I_r (T), das I_r/I_s -Verhältnis von Remanenzmagnetisierung I_r zu Sättigungsmagnetisierung I_s , die Koerzitivkraft iH_c (kA/m) und das maximale Magnetenergie-Produkt $(BH)_{max}$ (kJ/m³) als die magnetischen Eigenschaften jener hartmagnetischen Materialien zusammen mit der durchschnittlichen Korngröße des kubisch-raumzentrierten Fe und des $Fe_{14}Pr_2B_1$ und dem Volumen-Anteil der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase tabellarisch angeordnet. Die magnetischen Eigenschaften wurden bei Raumtemperatur in einem angelegten Magnetfeld von 1430 kA/m unter Verwendung des vorstehend erwähnten VSM-Meßgeräts gemessen.

Bei beiden hartmagnetischen Materialien wurde gefunden, daß sie eine kubisch-raumzentrierte Fe-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 50 nm und eine $Fe_{14}Pr_2B_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 10 nm haben, wobei mehr als die Hälfte des Gesamtvolumens von der kubisch-raumzentrierten Fe-Phase eingenommen wird. Ein jedes solches magnetisches Material bietet hervorragende hartmagnetische Eigenschaften mit einer Remanenzmagnetisierung von höher als 1,0 T, einem I_r/I_s -Verhältnis von mehr als 0,7 und einem maximalen Energieprodukt (maximale Gütezahl) von größer als 60 kJ/m³.

Die Magnetisierungs-Kurve jedes magnetischen Materials ist frei von Stufen wie diejenige eines einphasigen magnetischen Materials. Durch dieses Verhalten wurde bestätigt, daß ein Austauschkupplungsmagnet erzeugt wird, bei dem eine feinkörnige weichmagnetische Phase und eine feinkörnige hartmagnetische Phase miteinander magnetisch gekoppelt sind.

Tabelle 1

	I_{1430} (T)	I_r (T)	I_r/I_s	iH_c (Am ⁻¹)	$(BH)_{max}$ (kJm ⁻³)	Teilchen- durchmesser (nm)	Volumenanteile der bcc*) Phase
$Fe_{88}Pr_7B_5$ 700°C	1,45	1,06	0,73	207	60	50(bcc-Fe) 10($Fe_{14}Pr_2B$)	51
$Fe_{88}Nb_2Pr_7B_5$ 750°C	1,58	1,23	0,78	216	110	10-20(bcc-Fe) 10($Fe_{14}Pr_2B$)	59

*) bcc = kubisch-raumzentriert

Fig. 22 stellt die magnetischen Eigenschaften eines hartmagnetischen Materials dar, das durch Wärmebehandlung eines Bandes aus amorpher Legierung mit einer Zusammensetzung, in der Si durch Ersetzen von Fe zu $Fe_{88}Nb_2Pr_7B_5$ hinzugefügt wurde, erhalten wurde.

Bei einem solchen magnetischen Material wurden Messungen der Sättigungsmagnetisierung B_s (T), der Remanenzmagnetisierung B_r (T), der Beibehaltung der Magnetisierungskraft iH_c (kA/m) und des maximalen Magnetenergie-Produkts $(BH)_{max}$ (kJ/m³) durchgeführt, wobei der Gehalt an Si in einem Bereich von 0 bis 3 Atom% variierte. Das Band aus amorpher Legierung wurde bei 750°C wärmebehandelt.

Wie aus den graphischen Darstellungen von Fig. 22 klar ist, ist auch ein Si enthaltendes hartmagnetisches Material in der Lage, gute magnetische Eigenschaften mit einem maximalen Magnetenergie-Produkt $(BH)_{max}$ von größer als 50 kJ/m³ zu zeigen. Insbesondere im Hinblick auf $Fe_{84}Si_2Nb_2Pr_7B_5$, worin Si in einer Menge von 2 Gewichts% zu $Fe_{88}Nb_2Pr_7B_5$ hinzugefügt wurde, können bedeutsame Ergebnisse erhalten werden mit einer Koerzitivkraft iH_c von 4,05 kA/m und einem maximalen Magnetenergie-Produkt $(BH)_{max}$ von 71,05 kJ/m².

Die Tabellen 2 bis 9 listen genaue Angaben zu den magnetischen Eigenschaften derjenigen hartmagnetischen Materialien auf, die sich durch Hinzufügung von Si mittels Ersetzen von Fe zu Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ergeben. Als die magnetischen Eigenschaften wurden die Sättigungsmagnetisierung B_s (T), die Remanenzmagnetisierung B_r (T), die Beibehaltung der Magnetisierungskraft iH_c (kA/m) und das maximale Magnetenergie-Produkt $(BH)_{max}$ (kJ/m³) gemessen, wobei der Gehalt an Si in einem Bereich von 0 bis 6 Atom% variierte. In jeder der Tabellen 2 bis 9 bezeichnen Klammern Wärmebehandlungs-Temperaturen (°C).

Tabelle 2

	$\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$		
	X=0	X=1	X=2
Bs (T)	1,54(650)	1,52(677)	1,51(727)
	1,57(700)	1,47(752)	1,58(750)
	1,57(750)	1,51(787)	
	1,62(800)		
	1,56(850)		
Br (T)	1,26(650)	1,30(677)	1,23(727)
	1,29(700)	1,24(752)	1,28(750)
	1,23(750)	1,16(787)	
	1,23(800)		
	1,06(850)		
iHc (kA/m)	137,67(650)	121,76(677)	81,17(727)
	182,24(700)	205,32(752)	74,80(750)
	216,46(750)	85,95(787)	
	152,00(800)		
	109,82(850)		
BHmax (kJ/m ³)	83,75(650)	54,45(677)	30,11(727)
	113,14(700)	92,65(752)	24,23(750)
	110,57(750)	30,03(787)	
	64,00(800)		
	31,71(850)		

Tabelle 3

	$\text{Fe}_{86-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$			
	X=0	X=0,5	X=1	X=2
Bs (T)	1,14(650)	1,33(750)	1,12(700)	1,17(700)
	1,17(700)	1,33(800)	1,31(750)	1,29(750)
	1,34(750)		1,29(781)	1,25(775)
	1,35(800)		1,30(797)	1,23(787)
	1,45(850)		1,29(800)	1,25(800)
Br (T)	0,68(650)	0,93(750)	0,75(700)	0,81(700)
	0,78(700)	0,94(800)	0,93(750)	0,92(750)
	0,93(750)		0,94(781)	0,92(775)
	0,89(800)		0,94(797)	0,90(787)
	0,84(850)		0,93(800)	0,90(800)
iHc (kA/m)	101,86(650)	304,00(750)	276,94(700)	269,78(700)
	241,92(700)	253,86(800)	314,34(750)	322,30(750)
	269,78(750)		214,87(781)	231,58(775)
	239,54(800)		218,05(797)	233,17(787)
	70,83(850)		222,82(800)	241,13(800)
BHmax (kJ/m ³)	16,61(650)	54,01(750)	42,25(700)	47,75(700)
	38,50(700)	50,23(800)	69,50(750)	71,50(750)
	53,93(750)		42,40(781)	45,69(775)
	40,36(800)		40,61(797)	49,39(787)
	10,31(850)		41,20(800)	55,23(800)

Tabelle 4

	$\text{Fe}_{86-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$			
	X=3	X=4	X=5	X=6
Bs (T)	1,33(700)	1,33(750)	1,29(750)	1,33(750)
	1,32(750)	1,28(800)	1,31(800)	1,35(800)
	1,29(771)			
	1,28(787)			
	1,26(800)			
Br (T)	0,87(700)	0,91(750)	0,90(750)	0,88(750)
	0,91(750)	0,92(800)	0,93(800)	0,89(800)
	0,96(771)			
	0,95(787)			
	0,94(800)			
iHc (kA/m)	133,69(700)	292,06(750)	280,92(750)	245,90(750)
	240,33(750)	223,62(800)	202,93(800)	203,72(800)
	226,80(771)			
	237,15(787)			
	311,95(800)			
BHmax (kJ/m ³)	28,00(700)	68,32(750)	65,10(750)	40,33(750)
	59,50(750)	53,74(800)	42,22(800)	32,11(800)
	53,82(771)			
	54,74(787)			
	70,25(800)			

Tabelle 5

	$\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_6\text{B}_5$				
	X=0	X=0,5	X=1	X=2	X=4
Bs (T)	1,47(750)	1,46(750)	1,41(750)	1,48(750)	1,46(750)
	1,39(800)	1,47(800)	1,46(800)	1,40(800)	1,44(800)
Br (T)	1,13(750)	1,12(750)	1,14(750)	1,17(750)	1,18(750)
	1,11(800)	1,14(800)	1,21(800)	1,12(800)	1,15(800)
iHc (kA/m)	249,88(750)	290,47(750)	294,45(750)	263,41(750)	252,27(750)
	228,39(800)	219,64(800)	204,52(800)	239,54(800)	167,12(800)
BHmax (kJ/m ³)	60,25(750)	67,55(750)	69,01(750)	62,11(750)	59,22(750)
	40,14(800)	54,69(800)	45,56(800)	55,91(800)	32,23(800)

Tabelle 6

	$\text{Fe}_{84-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_7$		
	X=0	X=1	X=4
Bs (T)	1,20(750)	1,21(750)	1,23(750)
	1,22(800)	1,19(800)	1,18(800)
Br (T)	0,85(750)	0,83(750)	0,85(750)
	0,85(800)	0,86(800)	0,84(800)
iHc (kA/m)	262,61(750)	280,12(750)	273,76(750)
	240,33(800)	245,11(800)	227,60(800)
BHmax (kJ/m ³)	42,44(750)	60,56(750)	56,67(750)
	38,65(800)	55,91(800)	43,21(800)

Tabelle 7

	$\text{Fe}_{86-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$			
	X=0	X=1	X=3	X=4
Bs (T)	1,32(750)	1,29(750)	1,25(750)	1,28(750)
	1,34(800)	1,32(800)	1,32(800)	1,30(800)
Br (T)	0,84(750)	0,83(750)	0,90(750)	0,91(750)
	0,81(800)	0,85(800)	0,90(800)	0,89(800)
iHc (kA/m)	257,84(750)	306,38(750)	300,02(750)	271,37(750)
	226,01(800)	239,54(800)	193,38(800)	217,25(800)
BHmax (kJ/m ³)	45,54(750)	63,30(750)	59,85(750)	49,33(750)
	34,11(800)	40,95(800)	33,93(800)	28,24(800)

Tabelle 8

	$\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_6\text{B}_5$		
	X=0	X=1	X=3
Bs (T)	1,40(750)	1,41(750)	1,47(750)
	1,42(800)	1,43(800)	1,41(800)
Br (T)	1,13(750)	1,15(750)	1,22(750)
	1,13(800)	1,13(800)	1,14(800)
iHc (kA/m)	227,60(750)	238,74(750)	245,90(750)
	172,69(800)	249,89(800)	204,52(800)
BHmax (kJ/m ³)	27,13(750)	30,15(750)	32,25(750)
	20,33(800)	41,11(800)	28,53(800)

Tabelle 9

	$\text{Fe}_{84} - x\text{Si}x\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_7$		
	X=0	X=1	X=3
Bs (T)	1,21(750)	1,23(750)	1,21(750)
	1,23(800)	1,22(800)	1,23(800)
Br (T)	0,74(750)	0,77(750)	0,75(750)
	0,76(800)	0,73(800)	0,76(800)
iHc (kA/m)	253,06(750)	280,92(750)	218,05(750)
	218,05(800)	237,94(800)	263,41(800)
BHmax (kJ/m ³)	42,74(750)	55,93(750)	50,35(750)
	34,02(800)	47,74(800)	53,45(800)

Patentansprüche

1. Hartmagnetisches Material, das ein Element T, das mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, ein Element R, das mindestens ein Seltenerdelement ist, und das Element Bor B aufweist und eine Multiphasen-Struktur enthält, die besteht aus, als Hauptphasen, einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase, wobei der durchschnittliche Gehalt des Elements R in der amorphen Phase kleiner ist als der des Elements R in der $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase und größer als der des Elements R in der T-Phase.
2. Hartmagnetisches Material, das ein Element T, das mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, ein Element R, das mindestens ein Seltenerdelement ist, das Element Bor B und ein Element M, das mindestens ein aus der aus Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, aufweist und eine Multiphasen-Struktur enthält, die besteht aus, als Hauptphasen, einer T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, einer $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und einer amorphen Phase, wobei der durchschnittliche Gehalt des Elements M in der amorphen Phase kleiner ist als der des Elements M in der $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase und größer als der des Elements M in der T-Phase.
3. Hartmagnetisches Material, das sich ergibt durch Wärmebehandlung einer Legierung, die ein Element T, das mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, ein Element R, das mindestens ein Seltenerdelement ist, und das Element Bor B enthält und eine amorphe Phase mit einem Gehalt von mehr als 50 Volumen% besitzt, wodurch eine Multiphasen-Struktur ausgebildet wird, die als Hauptphasen eine T-Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm, eine $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase mit einer durchschnittlichen Korngröße von weniger als 100 nm und eine amorphe Phase enthält, wobei der Unterschied zwischen der Ausscheidungs-Temperatur der T-Phase in der amorphen Phase und der Ausscheidungs-Temperatur der $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase geringer als 500°C ist und jede der beiden Ausscheidungs-Temperaturen im Bereich von 500 bis 1000°C liegt.
4. Hartmagnetisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem ein Element M enthält, das mindestens ein aus der aus Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, wobei der durchschnittliche Gehalt des Elements M in der amorphen Phase kleiner ist als der des Elements M in der $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ -Phase und größer ist als der des Elements M in der T-Phase.
5. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die T-Phase einen Volumenanteil von 30 bis 80% besitzt.
6. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich durch Wärmebehandlung einer Legierung bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C ergibt, wobei die Legierung ein Element T, das mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, ein Element R, das mindestens ein Seltenerdelement ist, und das Element Bor B aufweist und eine amorphe Phase in einem Gehalt von mehr als 50 Volumen% besitzt.
7. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich durch Erstarrungsformung einer teilchenförmigen Legierung mit einem Gehalt an amorpher Phase von mehr als 50 Volumen% ergibt, wobei die Erstarrungsformung unter Ausnutzung einer Erweichungserscheinung, die während der Kristallisierung der amorphen Phase auftritt, durchgeführt wird.
8. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 1, 3 oder 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es dargestellt wird durch die folgende Formel TxRzBwXv , in der T mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni

bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, R mindestens ein Seltenerdelement ist, X mindestens ein aus der aus Cr, Al und Elementen der Platin-Gruppe bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, und x, z, w und v Zusammensetzungs-Anteile bezeichnen und, in Atom %, die Gleichungen $50 \leq x$, $3 \leq z \leq 15$, $3 \leq w \leq 20$ und $0 \leq v \leq 10$ erfüllen.

9. Hartmagnetisches Material nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es dargestellt wird durch die folgende Formel $T_xR_zB_w$, in der T mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, R mindestens ein Seltenerdelement ist, und x, z und w Zusammensetzungs-Anteile bezeichnen und, in Atomprozenten, die Gleichungen $86 \leq x \leq 92$, $3 \leq z \leq 7$ und $3 \leq w \leq 7$ erfüllen.

10. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es dargestellt wird durch die folgende Formel $T_xM_yR_zB_wX_v$, in der T mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, M mindestens ein aus der aus Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, R mindestens ein Seltenerdelement ist, X mindestens ein aus der aus Cr, Al und Elementen der Platin-Gruppe bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, und x, y, z, w und v Zusammensetzungs-Anteile bezeichnen und, in Atomprozenten, die Gleichungen $50 \leq x$, $0 \leq y \leq 10$, $3 \leq z \leq 15$, $3 \leq w \leq 20$ und $0 \leq v \leq 10$ erfüllen.

11. Hartmagnetisches Material nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es dargestellt wird durch die folgende Formel $T_xM_yR_zB_w$, in der T mindestens ein aus der aus Fe, Co und Ni bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, M mindestens ein aus der aus Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo und W bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist, R mindestens ein Seltenerdelement ist, und x, y, z und w Zusammensetzungs-Anteile bezeichnen und, in Atomprozenten, die Gleichungen $86 \leq x \leq 92$, $0,5 \leq y \leq 3$, $3 \leq z \leq 7$ und $3 \leq w \leq 7$ erfüllen.

12. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem mittels Ersetzen des Elements T Si in einem Gehalt von weniger als 5 Atom% enthält.

13. Hartmagnetisches Material nach einem der Ansprüche 3 bis 12 dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe Phase vor der Wärmebehandlung eine Curie-Temperatur von höher als 50°C aufweist.

Hierzu 21 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

* FIG. 3

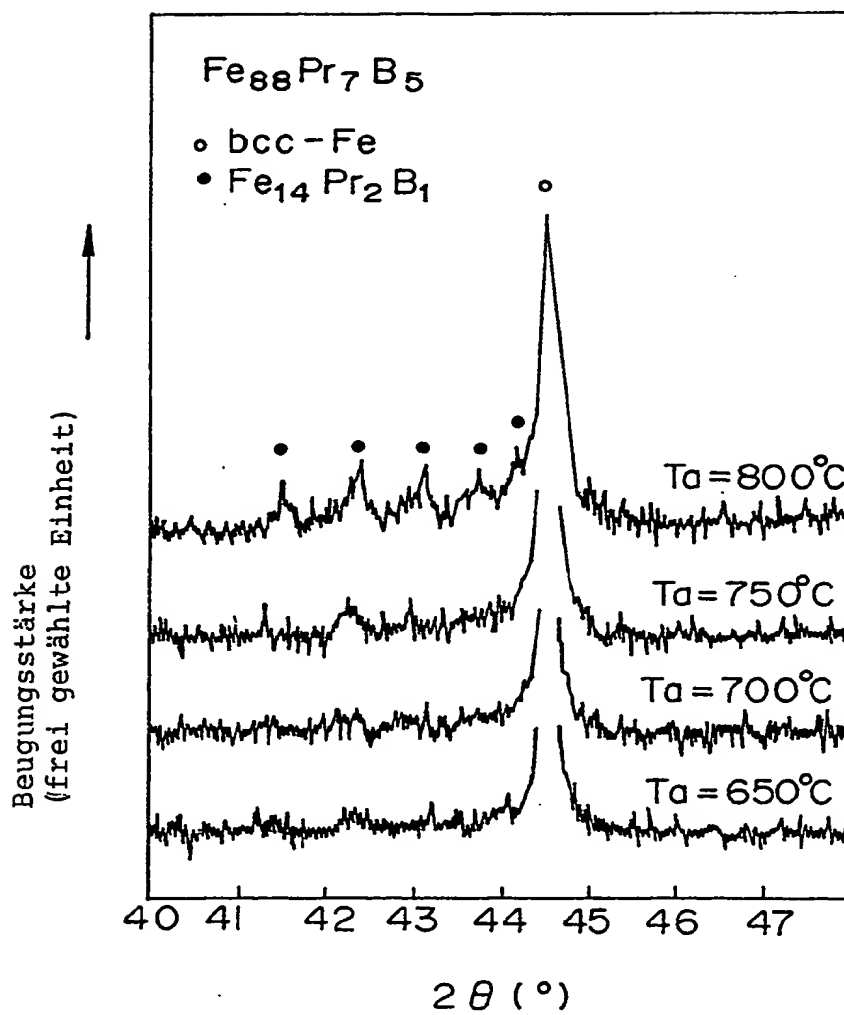
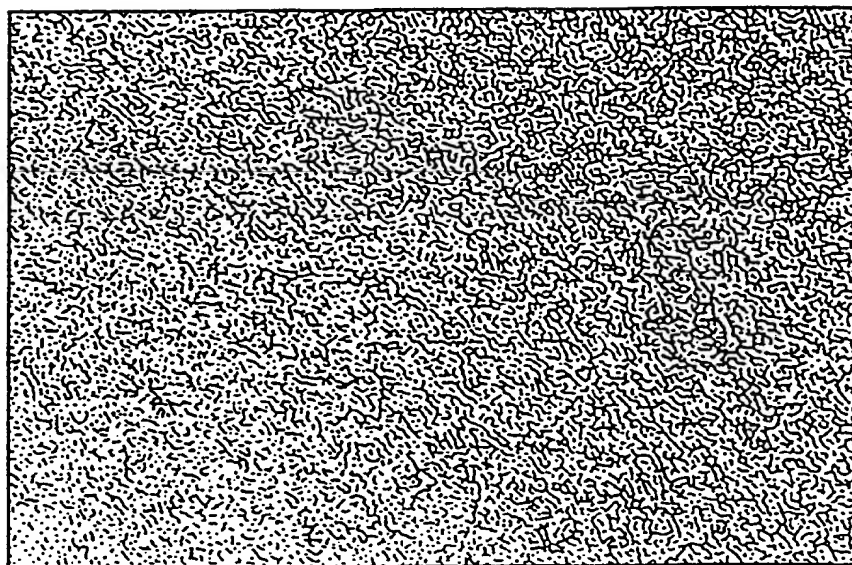
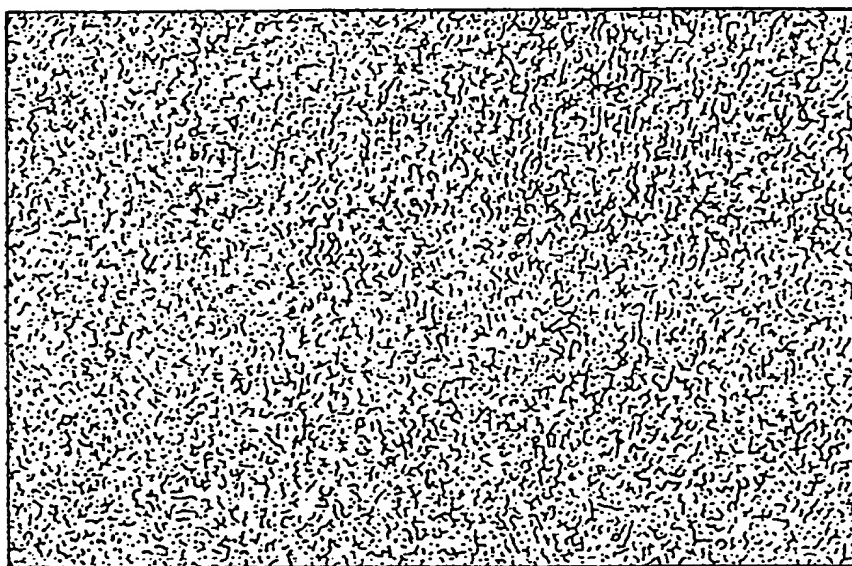


FIG. 1



10 nm

FIG. 2



10 nm

FIG. 4

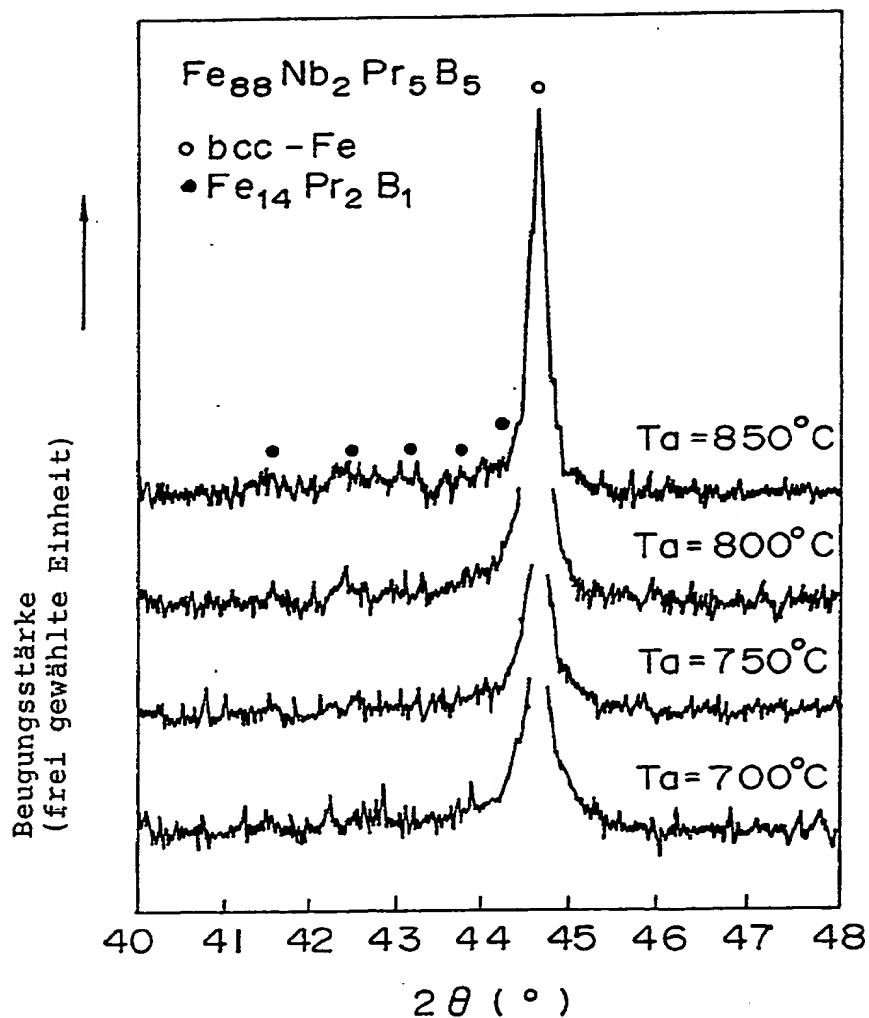


FIG. 5

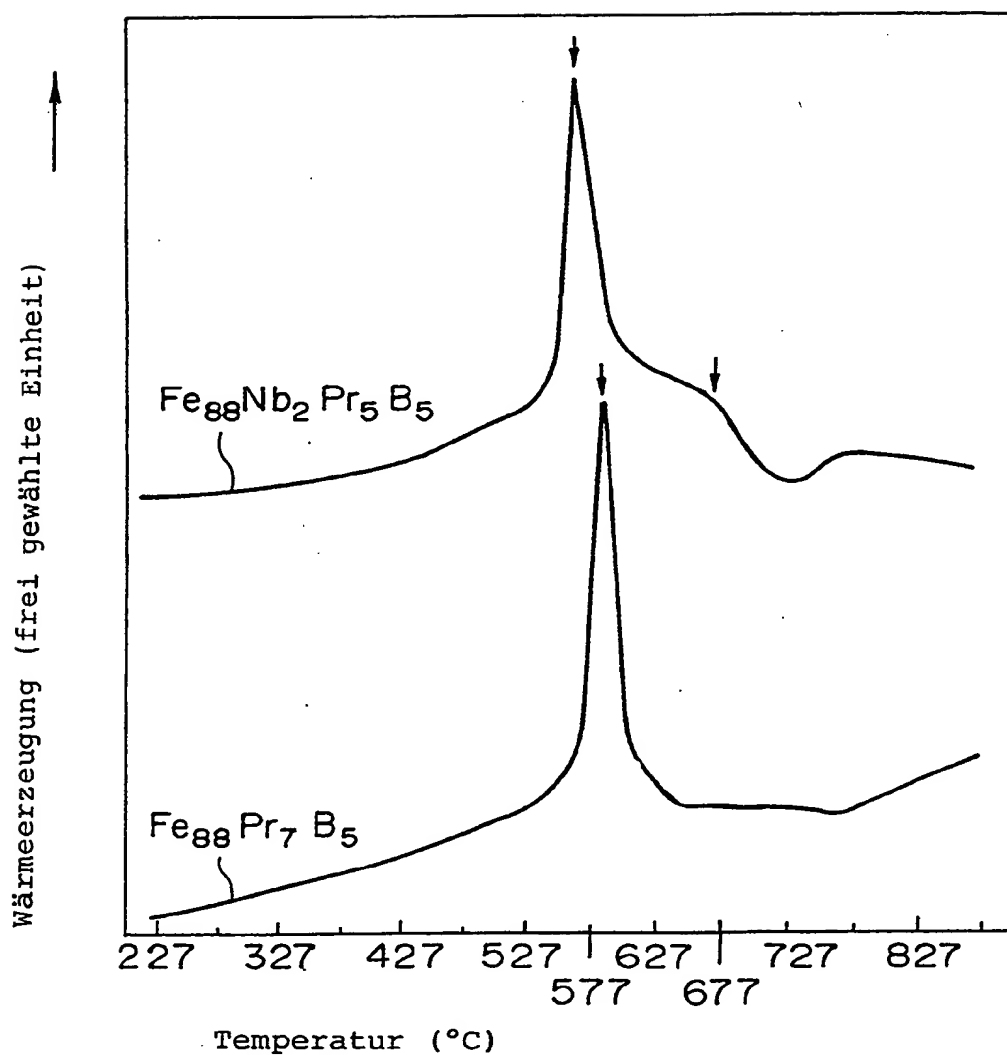


FIG. 6

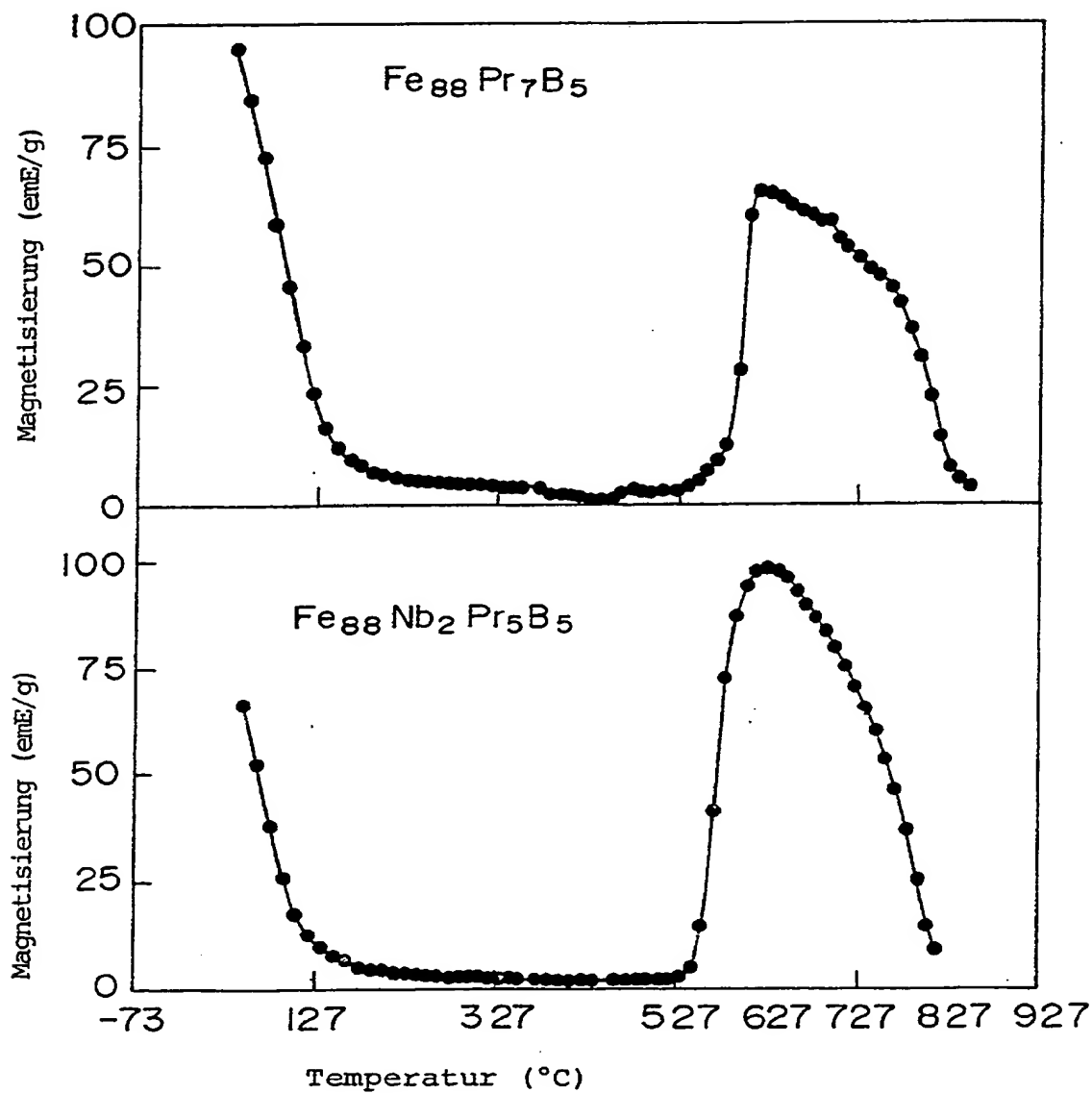


FIG.7

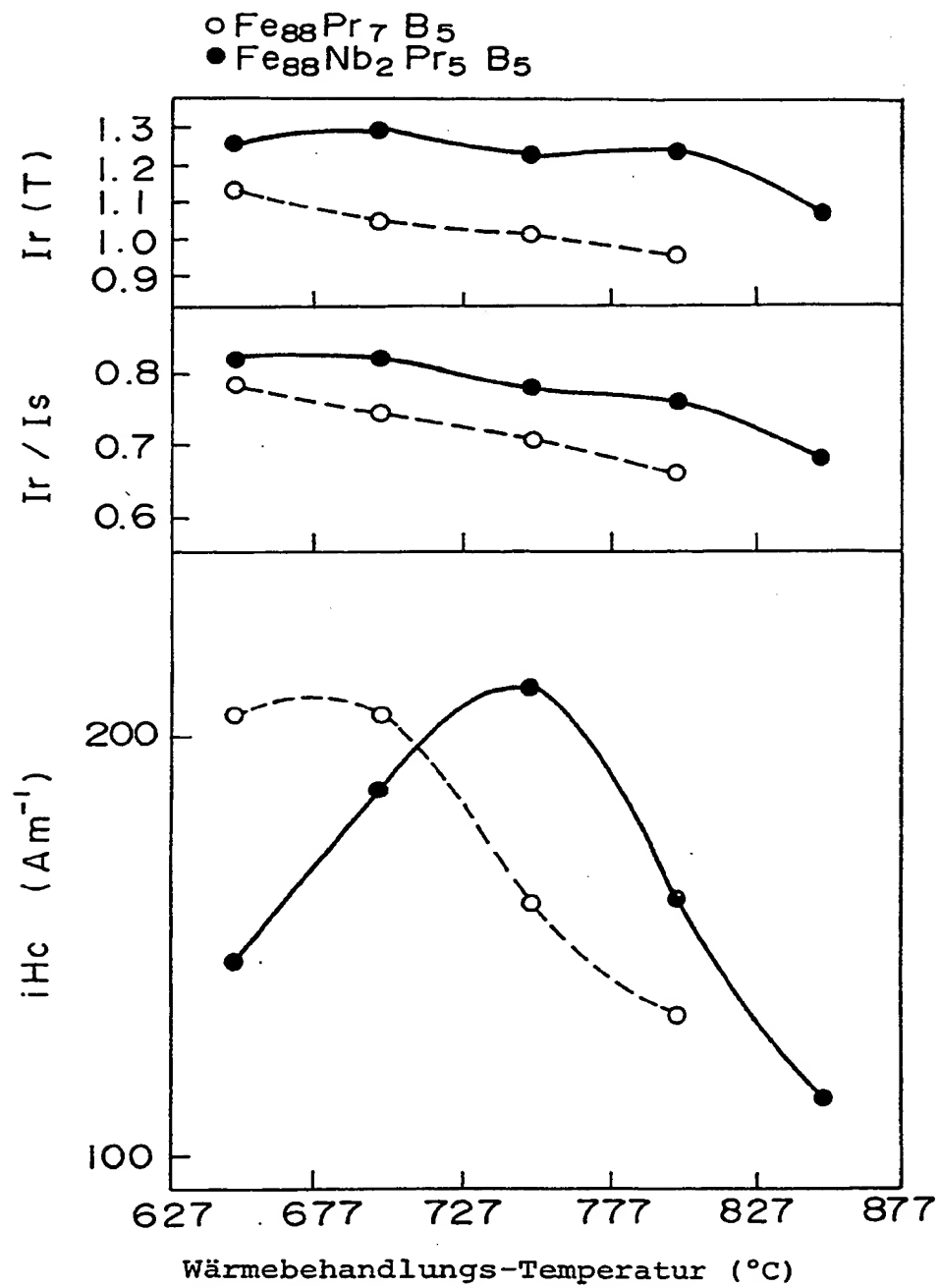


FIG. 8A

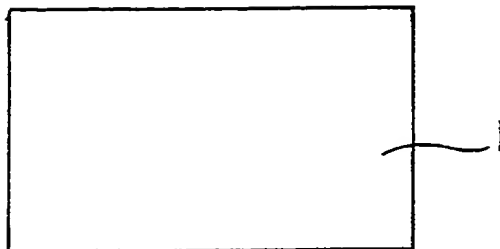


FIG. 8B

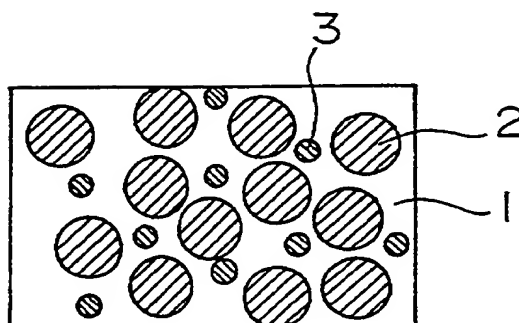


FIG. 8C

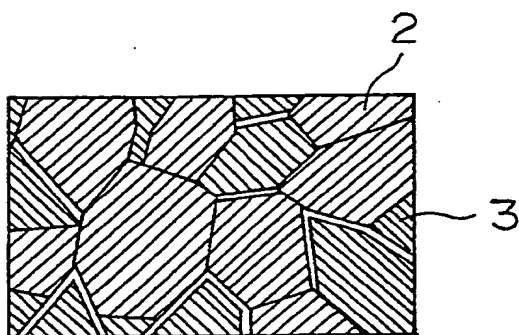


FIG. 9

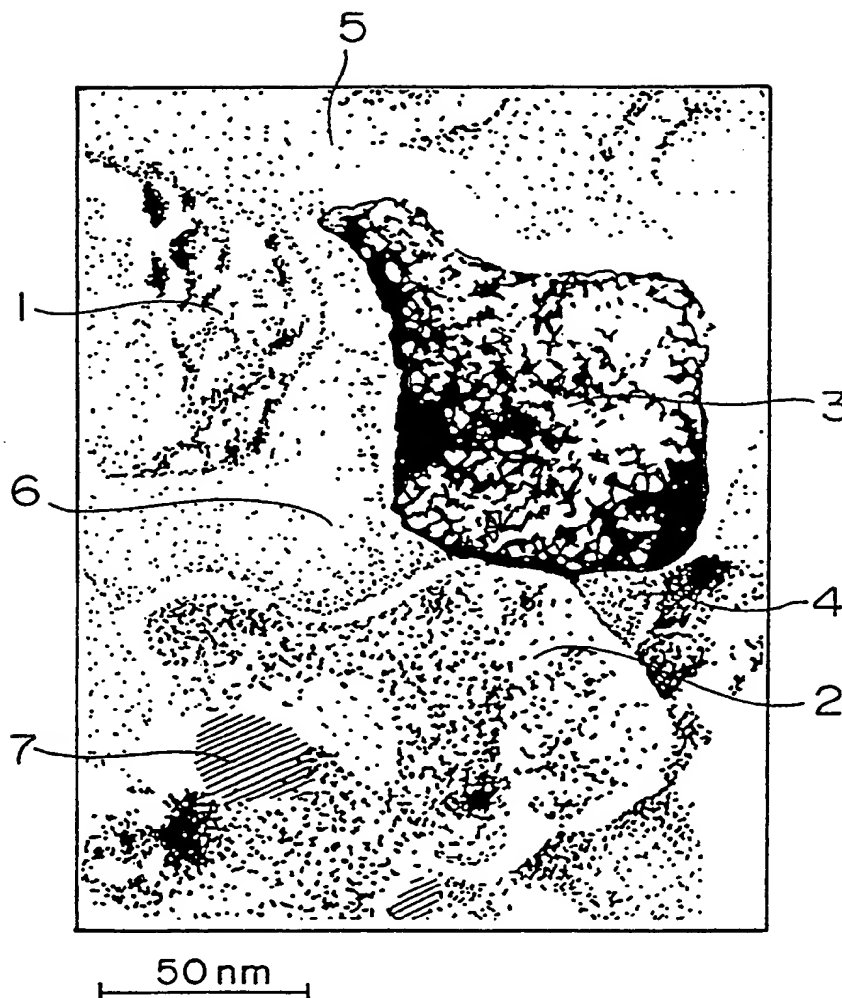


FIG.10A

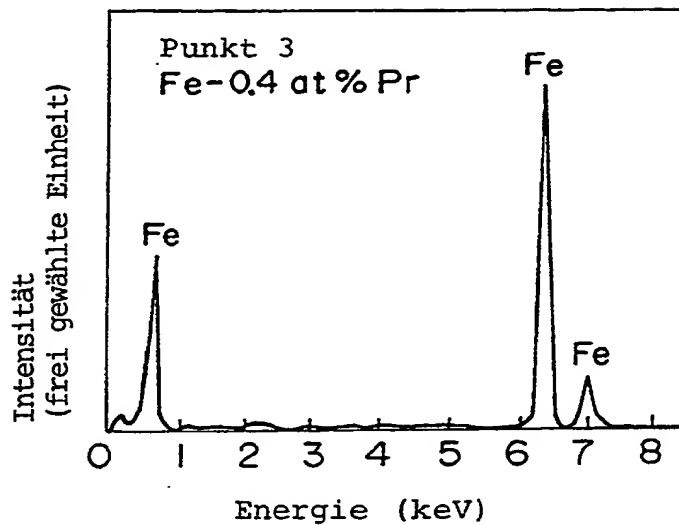


FIG.10B

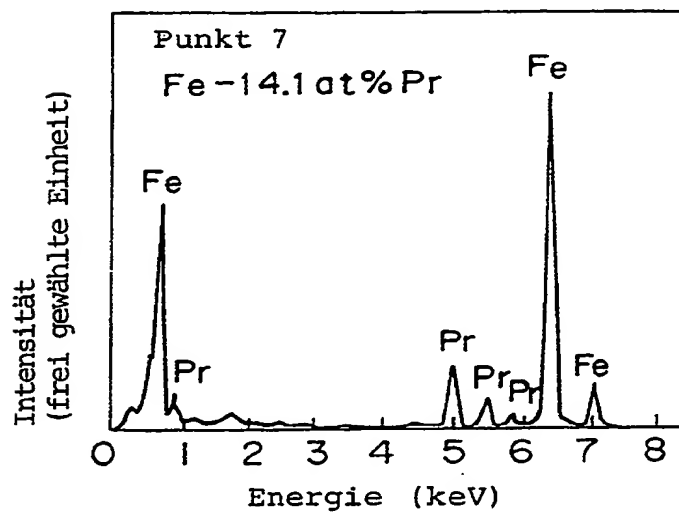


FIG.10C

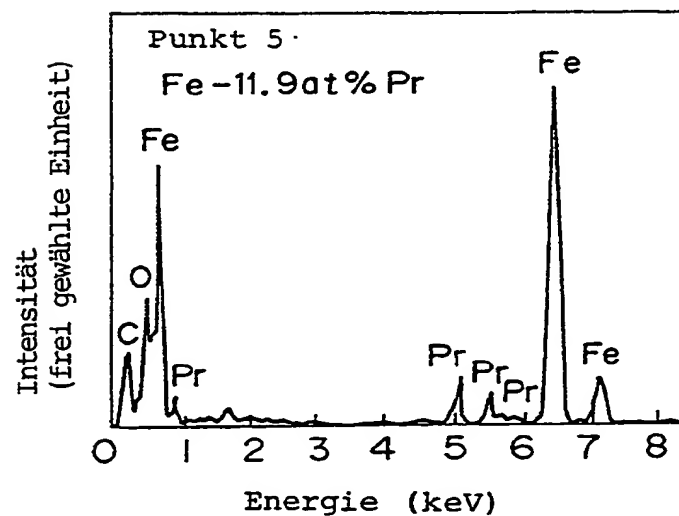


FIG. II

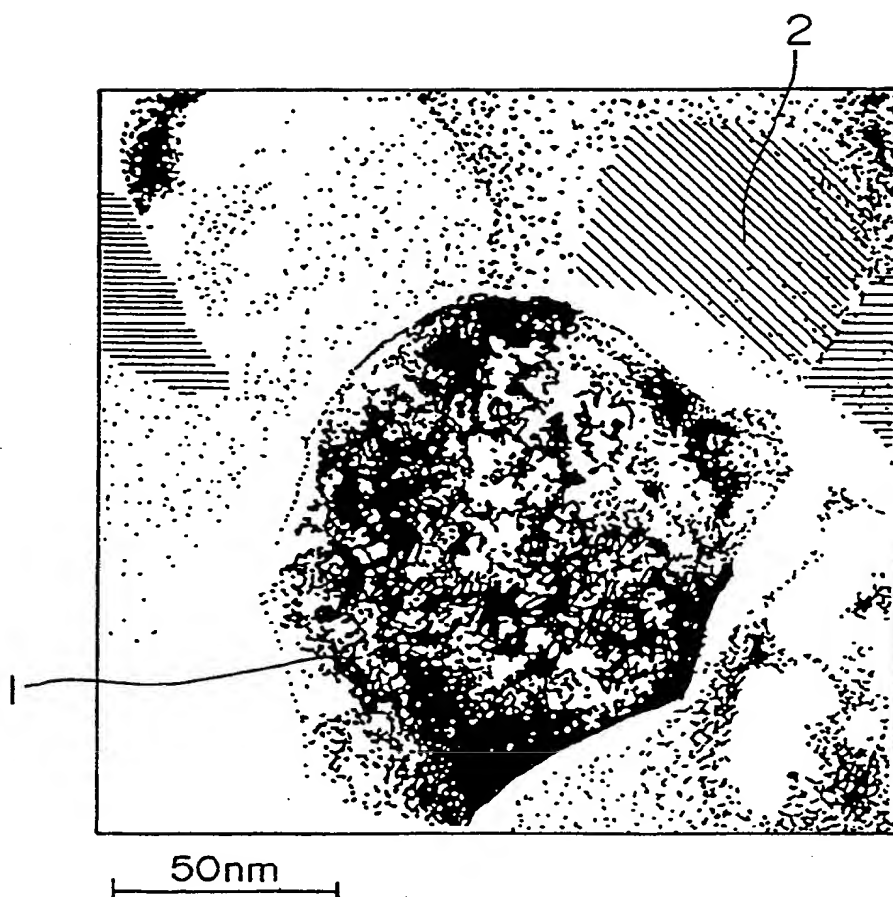


FIG.12A

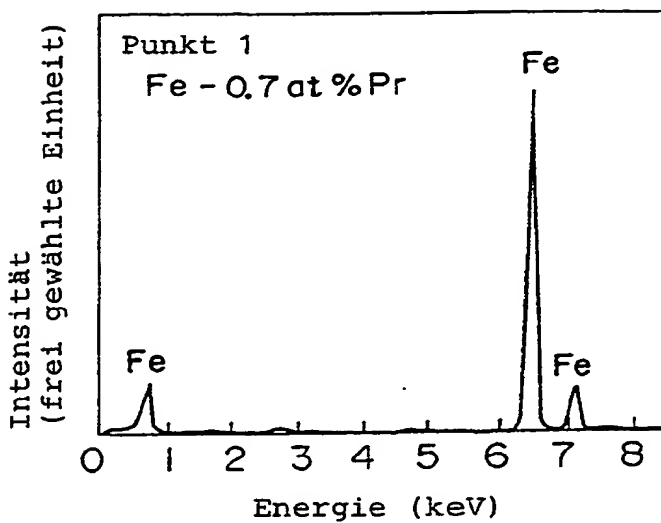


FIG.12B

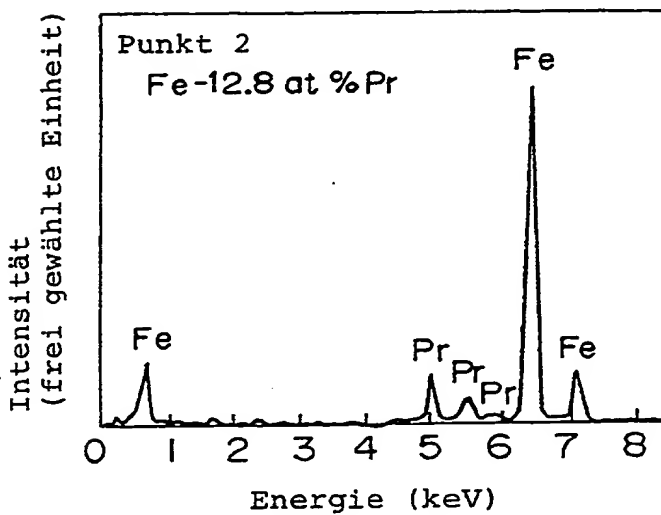


FIG. 13A

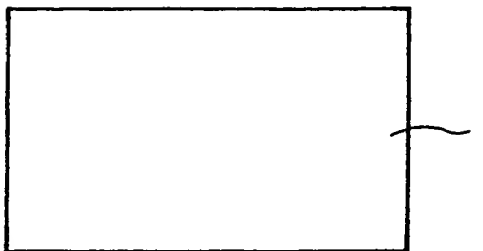


FIG. 13B

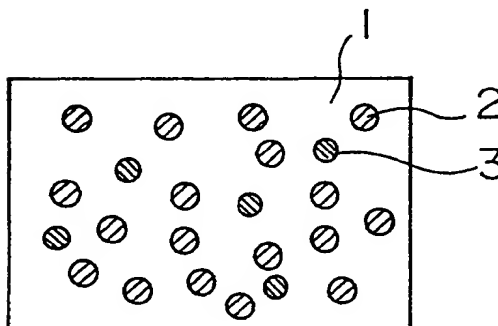


FIG. 13C

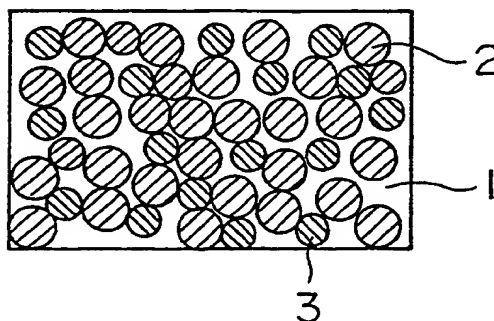


FIG. 13D

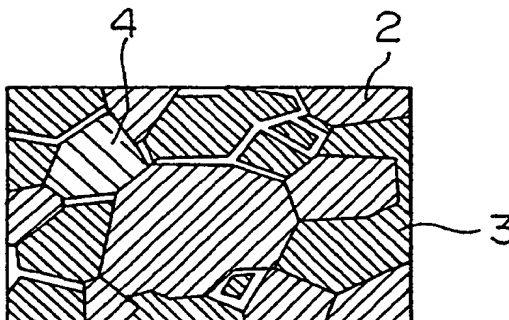


FIG. 14

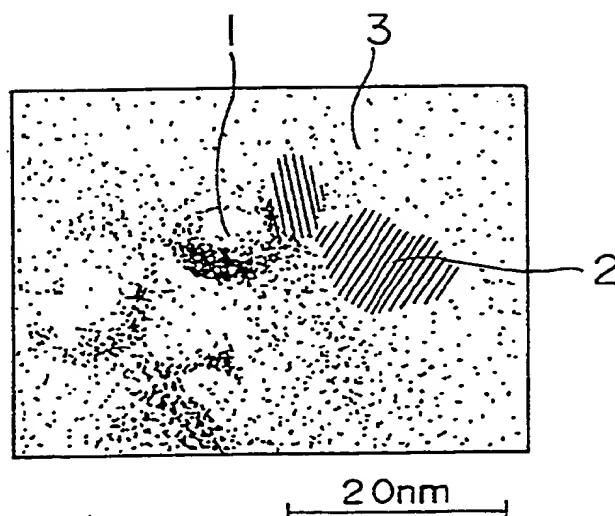


FIG.15A

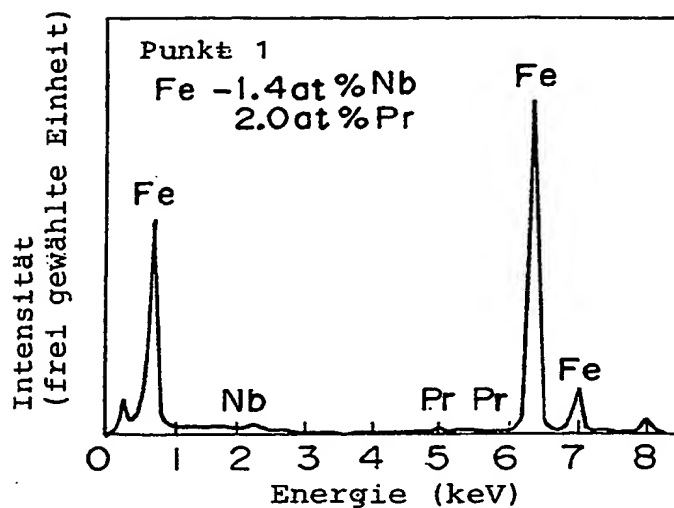


FIG.15B

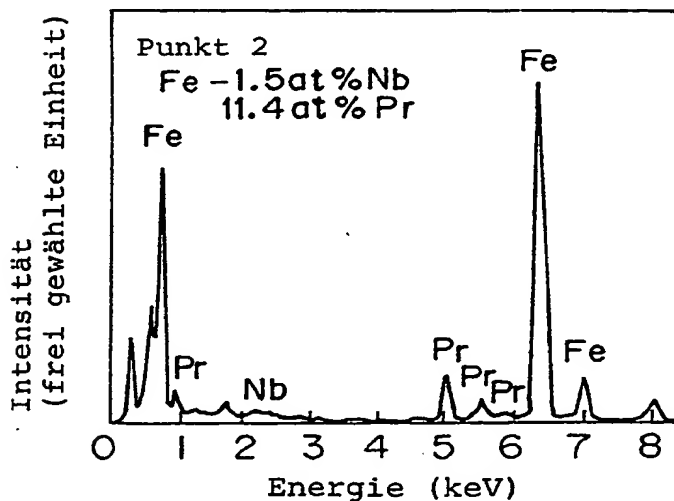


FIG.15C

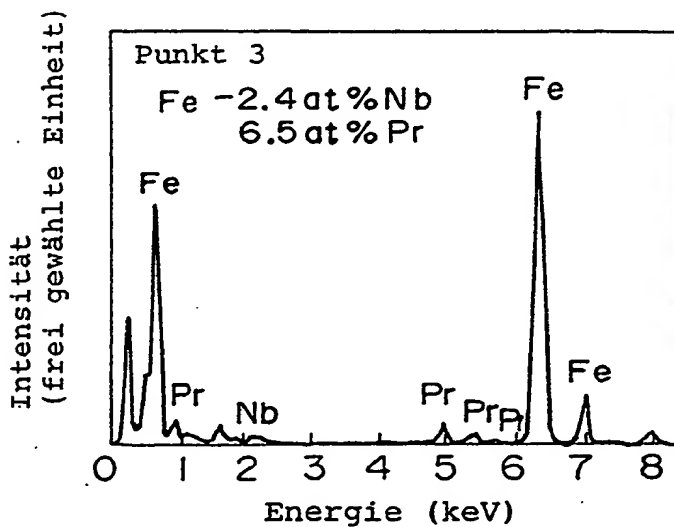


FIG. 16

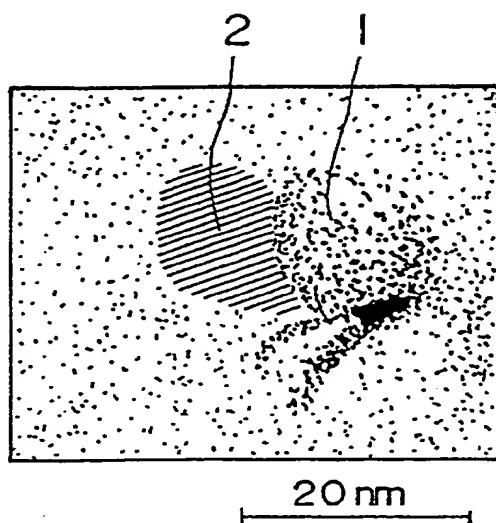


FIG.17A

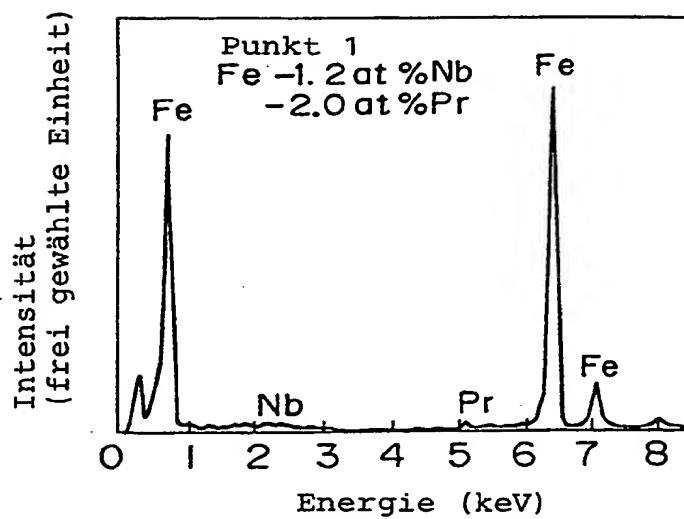


FIG.17B

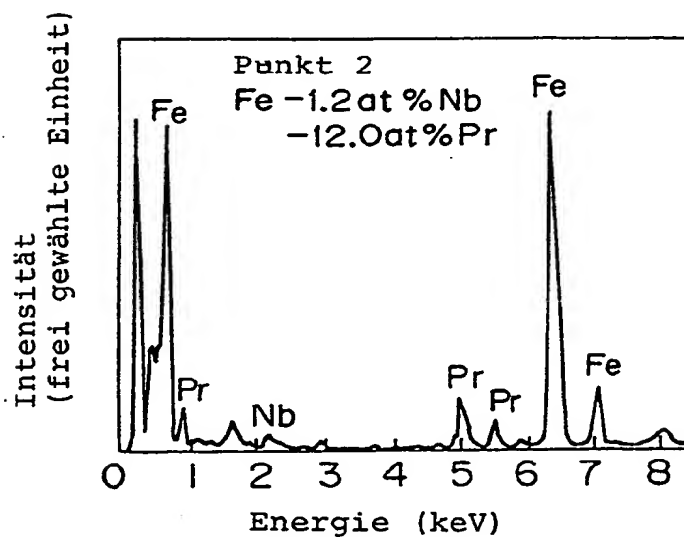


FIG. 18

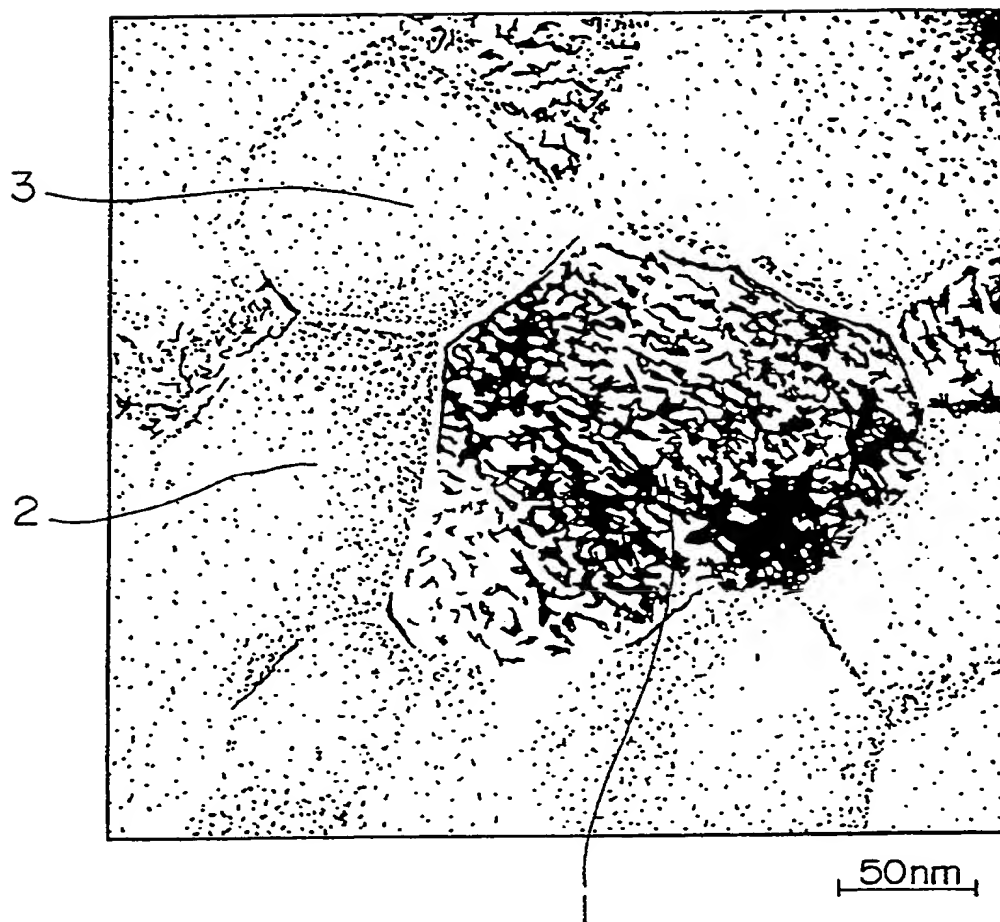


FIG.19A

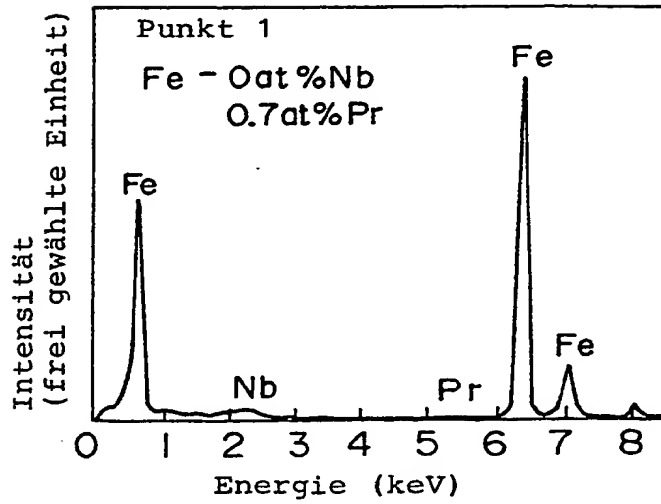


FIG.19B

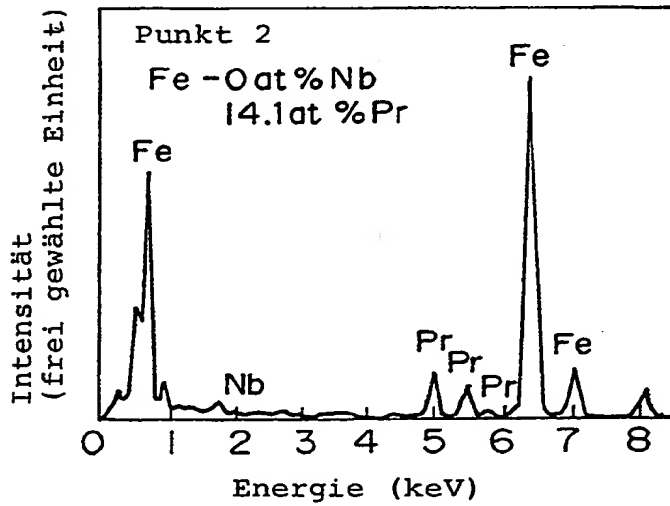


FIG.19C

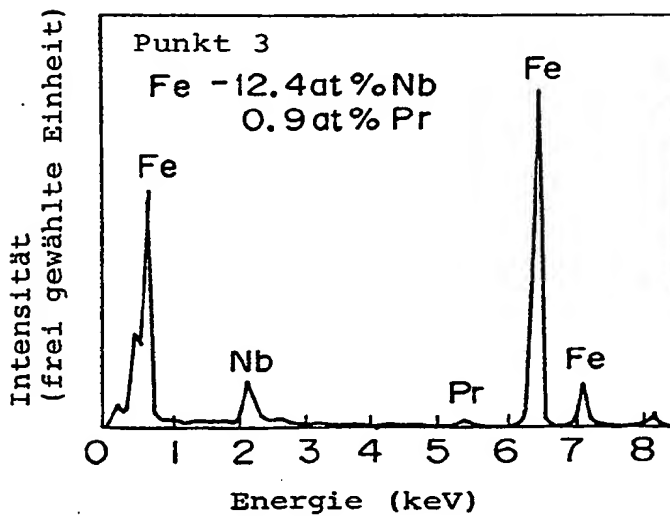


FIG. 20

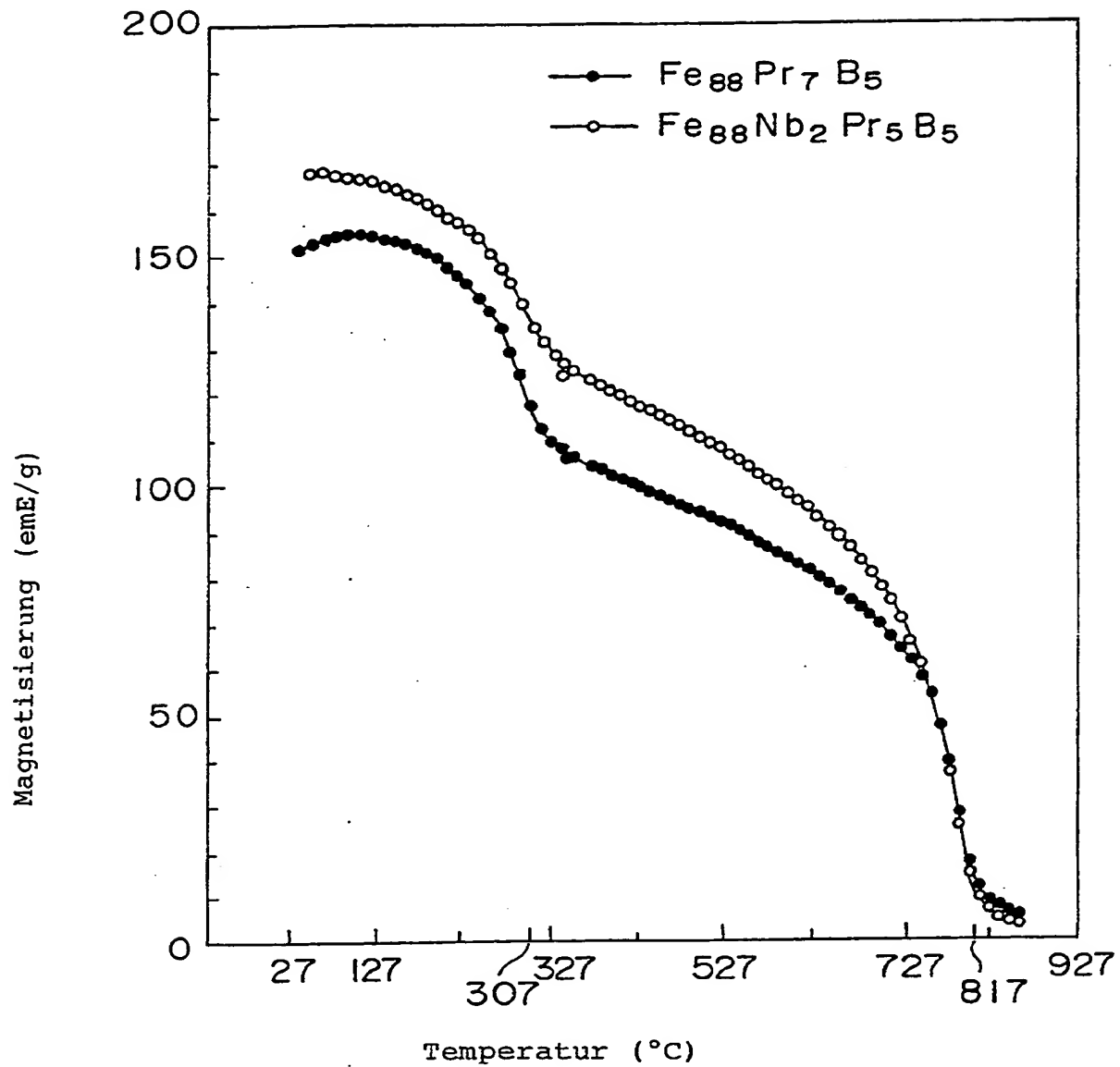


FIG. 21

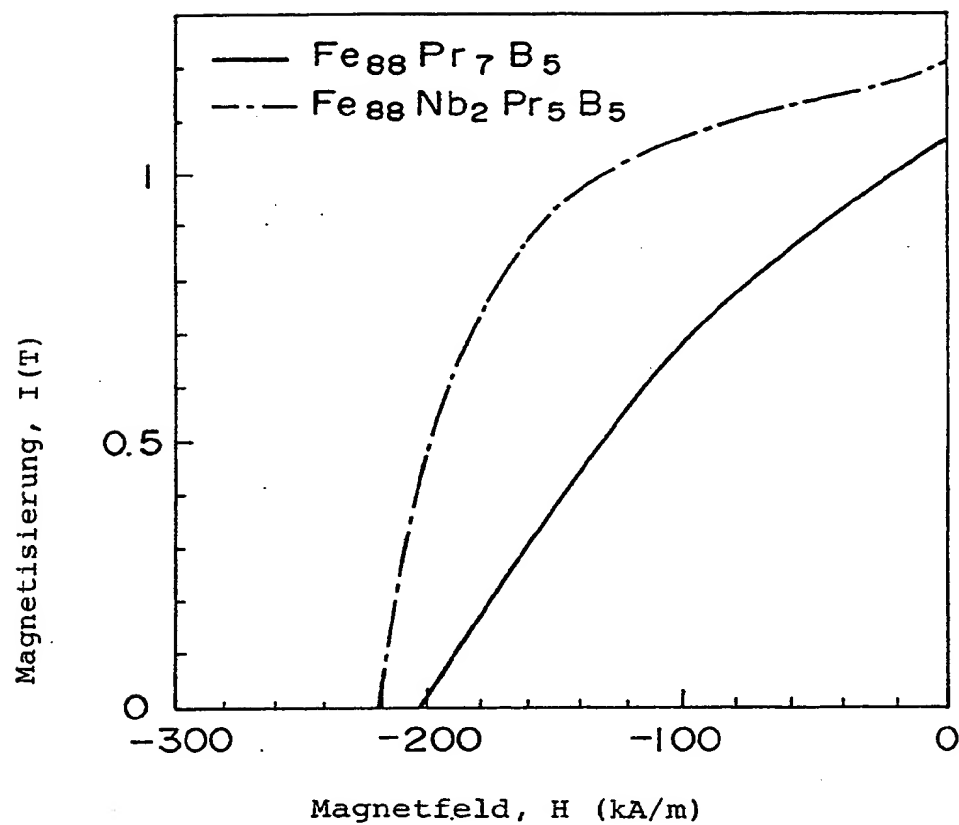


FIG. 22

